



“2019, Año del Caudillo del Sur, Emiliano Zapata”

**INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TLALNEPANTLA**

**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN**

**“CARACTERIZACIÓN ESTUDIO COMPARATIVO DE MATERIALES BIMETÁLICOS Pt-M (M= Sn, Pd, Ru) NANO  
CATALIZADORES EN LA OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DEL ETANOL”**

**TESIS**

**PARA OBTENER EL GRADO DE:**

**MAESTRO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA**

**PRESENTA:**

**ARTURO GONZÁLEZ VÁZQUEZ**

**DIRECTOR DE TESIS: DR. IRINEO PEDRO ZARAGOZA RIVERA**

**TLALNEPANTLA DE BAZ, ESTADO DE MÉXICO, A 24 DE MAYO DEL 2019.**



"2019, Año del Caudillo del Sur, Emiliano Zapata"

Tlalnepantla de Baz, Edo. de México., a **22/mayo/2019**

OFICIO DEPI 074/05/2019

**C. ARTURO GONZÁLEZ VÁZQUEZ  
PRESENTE.**

En base a la normatividad de operación de los estudios de posgrado dentro del Sistema Nacional de Educación Superior Tecnológica y de acuerdo a la reunión celebrada por el jurado para la revisión de la tesis **"CARACTERIZACIÓN ESTUDIO COMPARATIVO DE MATERIALES BIMETÁLICOS Pt-M (M= Sn, Pd, Ru) NANO CATALIZADORES EN LA OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DEL ETANOL"** nos permitimos hacer de su conocimiento que el dictamen de dicho jurado es:

**"SE APRUEBA LA TESIS PARA SU IMPRESIÓN"**

Sin más por el momento, quedo de Usted.

**ATENTAMENTE**  
**EXCELÊNCIA EN EDUCACIÓN TECNOLÓGICA®**  
*"por la realización tecnológica de mi pueblo"*



SECRETARÍA DE  
EDUCACIÓN PÚBLICA  
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO  
E INVESTIGACIÓN DEL INSTITUTO  
TECNOLÓGICO DE TLALNEPANTLA

Vo. Bo.

**M.C. RODOLFO VELÁZQUEZ MANCELLA**  
**COORDINADOR DE LA MAESTRÍA**  
**EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA.**

**M.C. MIGUEL ANGEL PAREDES RUEDA**  
**JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE**  
**POSGRADO E INVESTIGACIÓN.**

C.c.p.- Dr. Gustavo Flores Hernández-Director.  
Ing. José Raúl Hernández Bautista-Subdirector Académico.  
Interesado.  
Archivo.

RVM/MAPR/Isr.



Campus Centro: Av. Instituto Tecnológico S/N, Col. La Comunidad C.P. 54070  
Tlalnepantla de Baz, Estado de México. Tel: 55653261 / 53900209  
Campus Oriente: Av. Hermilo Mena S/N, Col. Lázaro Cárdenas, La Presa. C.P. 54187  
Tlalnepantla de Baz, Estado de México. Tel: 20624997

[www.tlalnepantla.tecnm.mx](http://www.tlalnepantla.tecnm.mx)



"2019, Año del Caudillo del Sur, Emiliano Zapata"

Tlalnepantla de Baz, Edo. de México., a 23/mayo/2019

OFICIO DEPI 075/05/2019

**C. ARTURO GONZÁLEZ VÁZQUEZ  
PRESENTE.**

En base a la normatividad de operación de los estudios de posgrado dentro del Sistema Nacional de Educación Superior Tecnológica y de acuerdo a la reunión celebrada por el jurado para la revisión de tesis **"CARACTERIZACIÓN ESTUDIO COMPARATIVO DE MATERIALES BIMETÁLICOS Pt-M (M= Sn, Pd, Ru) NANO CATALIZADORES EN LA OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DEL ETANOL"**, nos permitimos hacer de su conocimiento que el dictamen de dicho jurado es:

**"SE APRUEBA LA TESIS PARA SU IMPRESIÓN"**

Sin más por el momento, quedo de Usted.

**ATENTAMENTE**

**Excelencia en Educación Tecnológica®  
"Por la Realización Tecnológica de mi Pueblo"**

**DR. IRINEO PEDRO ZARAGOZA RIVERA  
PRESIDENTE**

**DRA. MARÍA VERÓNICA ESTRELLA SUÁREZ  
SECRETARIA**



**DR. BENJAMÍN VARGAS ARISTA  
VOCAL**

SECRETARÍA DE  
EDUCACIÓN PÚBLICA  
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO  
E INVESTIGACIÓN DEL INSTITUTO  
TECNOLÓGICO DE TLAINEPANTLA

**DR. JUAN HORACIO PACHECO SÁNCHEZ  
SUPLENTE**



Campus Centro: Av. Instituto Tecnológico S/N, Col. La Comunidad C.P. 54070  
Tlalnepantla de Baz, Estado de México. Tel. 55653261 / 53900209  
Campus Oriente: Av. Hermilo Mena S/N, Col. Lázaro Cárdenas, La Presa. C.P. 54187  
Tlalnepantla de Baz, Estado de México. Tel: 20624997

www.tlalnepantla.tecnm.mx



### **Dedicatoria**

Dedicó esta tesis a Cada uno de ustedes, los seres más importantes en mi vida, Verónica, Angelica, Daniel. A mis padres, Hermanos, Familia, Amigos Maestros que me han enseñado a **Valorar y agradecer a la Vida** cada día.

***Con Amor Arturo***

### ***Agradecimientos***

*Expreso mi más sincero agradecimiento a mis asesores el Dr. Irineo, Dr. Benjamín, Dra. Verónica, por su importante aporte y participación en el desarrollo de esta tesis y al Instituto Tecnológico de Tlalnepantla.*

## RESÚMEN

La presente tesis está enfocada en el análisis teórico de las reacciones que ocurren en los enlaces C-H y O-H del etanol al interactuar con un bimetalo, en dichas reacciones el rompimiento de enlace muestra la generación de iones de Hidrógeno durante la interacción. La utilización del programa de cómputo NWChem permite calcular las propiedades Físico-Químicas relevantes para explicar a nivel atómico y molecular la producción de iones de hidrógeno y corroborar lo que sucede en una Celda de Combustible de Membrana Polimérica Intercambiadora de Protones (PEMFC por sus siglas en inglés) que contiene Platino en los electrodos. La cinética de la reacción de reducción de oxígeno es seis órdenes de magnitud más lenta que la cinética de la reacción de oxidación de hidrógeno. Por este motivo, se necesitan elevadas cantidades de Pt en el ánodo de la celda de combustible. El modelo bimetalo-etanol presenta una forma variacional en cada instante de tiempo determinando sus propiedades mediante cálculos de energía, dinámica molecular y potencial electrostático a nivel de primeros principios en el esquema de la Teoría de Funcionales de la Densidad. El modelo bimetalo involucra diferentes metales de transición, Platino (Pt), Estaño (Sn), Rutenio (Ru) y Paladio (Pd). Por otro lado, se observó que el método de energía de campo auto consistente (SCF por sus siglas en inglés), al obtener el potencial electrostático con los valores de energía graficados existen diferencias en los valores mínimos de energía en comparación con otros métodos como el excitaciones simples y dobles de agrupamiento acoplado (CCSD, por sus siglas en inglés), para realizar los cálculos de excitaciones simples y dobles, encontrando que los resultados están sobre valorados. El método de teoría funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés), se usa para calcular la simulación entre la molécula del etanol y el bimetalo-M y obtener los posibles mecanismos de reacción cuando el Hidrógeno se desprende de la molécula de etanol desde el punto de vista dinámico y determinar los iones  $\text{OH}^+$  y  $\text{H}^+$  como los productos finales de la reacción a diferentes velocidad iniciales asignadas en la molécula de etanol, consideradas como condiciones iniciales en el cálculo de dinámica molecular.

## ABSTRACT

The present thesis is focused on the theoretical analysis of the reactions that occur in the bonds C-H and O-H of the ethanol when interacting with a Bimetal, in these reactions the bond breakage shows the generation of hydrogen ions during the interaction. The use of the computer program NWChem allows us to calculate the relevant physical-chemical properties to explain the atomic and molecular level the production of hydrogen ions and corroborate what happens inside a Proton Exchange Polymer Membrane Fuel Cell (PEMFC) that contains Platinum in the electrodes. The kinetics of the oxygen reduction reaction is six orders of magnitude slower than the kinetics of the hydrogen oxidation reaction. For this reason, high quantities of peat are needed at the anode of the fuel cell. The Bimetal-ethanol model presents a varied format each instant of time, determining its properties by means of calculations of energy, molecular dynamics and electrostatic potential at the level of first principles in the diagram of the density functional theory. The Bimetal model involves different transition metals, Platinum (Pt), Tin (Sn), Ruthenium (Ru) and Palladium (Pd). On the other hand, it was observed that the method of self-consistent field energy (SCF), to obtain the electrostatic potential with the energy values plotted there are differences in the minimum values of energy compared to other methods such as single and double excitations of coupled grouping (CCSD), to perform the calculations of simple and double excitations, finding that the results are overvalued. The density functional theory (DFT) (Ricky A, 2000) method is used to calculate the simulation between the ethanol molecule and the Bimetal-M molecule and obtain the possible reaction mechanisms when the hydrogen is released from the molecule. ethanol from the dynamic point of view and determine the OH<sup>+</sup> and H<sup>+</sup> ions as the final products of the reaction at different assigned initial velocities in the ethanol molecule, considered as initial conditions in the calculation of molecular dynamics.

ÍNDICE GENERAL

CONTENIDO

	Pág.
I.1 Introducción	6
I.2 Objetivo	7
I.2.1 Objetivo General	8
I.2.2 Objetivo específicos	9
I.3 Hipótesis	9
CAPITULO 1. Metodologia Cientifica	
1.1 Antecedentes de las celdas de combustible	9
1.2 Estructura Básica de una pila de combustible	10
1.3 Clasificación de las pilas de combustible	11
1.4 Planteamiento del Problema	12
1.5 Justificación	13
CAPITULO 2. Metodologia de la mecánica Cuantica	
2.1 Introducción a la ecuación de Schrödinger	15
2.2 Postulados de la Mecánica Cuántica	19
2.2.1 Postulado I El estado de un sistema	19
2.2.2 Postulado II observables y operadores	20
2.2.3 Postulado III medida y auto valores de operadores	20
2.2.4 Postulado IV resultado probabilístico de las medidas	21
2.2.5 Postulado V evolución del sistema con el tiempo	22
2.2.6 Postulado VI operador mecano-cuántico	22
2.2.7 Postulado VII sistema de fermiones idénticos	22
2.3 Teoría de Funcionales de la Densidad	23
2.4 El método de Kohn-Sham	24
2.5 Energías	25
2.6 Teoría para métodos de primeros principios	26
2.7 Estructura Molécula	27
2.7.1 Enlace Iónico	28
2.7.2 Enlace covalente	28
2.7.3 Enlace metálico	28
2.7.4 Enlace de van der Waals	28
CAPÍTULO 3. Interacción dinámica entre el etanol y el bimetalo Pt <sub>9</sub> M	

3.1 Modelo Molecular	29
3.2 Energías de enlace en interacciones entre 2 átomos Pt-M	33
3.3 Modelo y Metodología de un clúster de 10 átomos.	36
3.3.1 Estructura molecular de los clústeres	37
3.3.2 Obtención de la energía potencial mediante la dinámica Molecular	38
3.4 Procedimiento para obtener la estructura estable de Pt-M, M = (Sn, Pd, Ru)	39
3.5 Morfología del intercambio Pt-M con (M= Sn, Ru, Pd)	40
3.5.1 Formación del bimetálico Pt <sub>9</sub> Sn <sub>1</sub>	42
3.5.2 Formación del bimetálico Pt <sub>9</sub> Ru <sub>1</sub>	43
3.5.3 Formación del bimetálico Pt <sub>9</sub> Pd <sub>1</sub>	43
3.6 Distribución de carga del clúster en el análisis popular de Mulliken	45

#### CAPÍTULO 4 Interacción del bimetálico Pt<sub>9</sub>-M con el etanol

4.1 Interacción del bimetálico Pt <sub>9</sub> -M con el etanol	48
4.2 Interacción del etanol con el Clúster de Platino	49
4.3 Interacción del etanol con el Clúster de Platino-Paladio	53
4.4 Interacción del etanol con el Clúster de Platino-Rutenio	56
4.5 Interacción del etanol con el Clúster de Platino-Estaño	59

#### CAPÍTULO 5 Conclusiones y trabajos futuros

Referencias y bibliografías	65
Anexos	67

#### LISTADO DE FIGURAS

Figura 1.1 Esquema básico de una celda de combustible	10
Figura 1.2 Diagrama Estructural de una celda de combustible	11
Figura 2.3 Tipos de interacciones atómicas	27
Figura 3.1 Geometría de una molécula de agua.	30
Figura 3.2 Estructura geométrica o clúster de tipo tetraédrico	35
Figura 3.3 Diseño estructural y atómico de Pt, Sn, Ru, Pd.	35
Figura 3.4 Molécula de Etanol (CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -OH).	36
Figura 3.5 Geometrías optimizadas	39
Figura 3.6 Geometrías optimizada del Pt-10, Pt-9Ru <sub>1</sub>	39
Figura 3.7 Geometrías optimizadas Pt-10, Pt-9Pd <sub>1</sub>	43
Figura 4.1 Dirección de acercamiento del etanol hacia el clúster	48
Figura 4.2 Interacción del Pt <sub>10</sub> con etanol velocidad 3Å	49
Figura 4.3 Interacción del Pt <sub>10</sub> con etanol velocidad 4Å	50
Figura 4.4 Interacción del Pt <sub>10</sub> con etanol velocidad 5Å	51



Figura 4.5 Interacción del Pt10 con etanol velocidad 6Å	51
Figura 4.6 gráfica de energía total Pt10	52
Figura 4.7 Interacción del Pt9-Pd con etanol velocidad 3Å	53
Figura 4.8 Interacción del Pt9-Pd con etanol velocidad 4Å	54
Figura 4.9 Interacción del Pt9-Pd con etanol velocidad 5Å	54
Figura 4.10 gráfica de energía total Pt9-Pd1.	55
Figura 4.11 Interacción del Pt9-Ru con etanol velocidad 3Å	56
Figura 4.12 Interacción del Pt9-Ru con etanol velocidad 4Å	57
Figura 4.13 Interacción del Pt9-Ru con etanol velocidad 5Å	57
Figura 4.14 gráfica de energía total Pt9-Ru1.	58
Figura 4.15 Interacción del Pt9-Sn con etanol velocidad 3Å	59
Figura 4.16 Interacción del Pt9-Sn con etanol velocidad 4Å	60
Figura 4.17 Interacción del Pt9-Sn con etanol velocidad 5Å	60
Figura 4.18 Interacción del Pt9-Sn con etanol velocidad 6Å	61
Figura 4.19 gráfica de energía total Pt9-Sn1.	62

#### LISTADO DE TABLAS

Tabla 3.1 Pt-Pt Energía Total SCF del nivel de energía Singlet	35
Tabla 3.2 Energía mínima Self Consistent Field (SCF)	37
Tabla 3.3 Población de Mulliken Clúster Bimetálico	44
Tabla 3.4 Comparación de la energía de enlaces para el clúster	46



## 1.1 INTRODUCCIÓN

Del siglo XX. La generación de electricidad a partir de combustibles fósiles ha sido el proceso más impactante en el medio ambiente en la actualidad el 80% del consumo energético del mundo proviene de los combustibles fósiles (González, 2009). Por esto, el desarrollo de nuevas tecnologías para generar electricidad de manera limpia esta impulsando la investigación en las celdas de combustible, que está conformada por un dispositivo no reactivo intermedio la membrana polimérica entre los 2 electrodos que forman el ánodo y el cátodo distribuidos para promover de forma adecuada la cinética de la reacción de reducción de oxígeno en el transporte de los electrones. (Technical Services, Inc, 2004) En este proceso con el fin de presentar modificaciones en los electrodos es plantear el estudio para encontrar un material adecuado que combinado con el Pt conforme el bimetalo Pt-M (M= Sn,Pd, Ru). (I. P. Zaragoza L. A.-S., 2005) Los electrodos deben de cumplir con la tarea de reducir el envenamiento por carbono a los electrodos catalizadores sin afectar la cinética de reacción de una celda tipo Celda de Combustible de Membrana Intercambiadora de Protones (PEMFC por sus siglas en ingles). Para conseguir este objetivo se han seguido dos estrategias. Una de ellas consiste en la aleación del Pt con diferentes elementos metálicos de transición que provoquen un aumento de la actividad electrocatalítica y reducir el envenamiento por carbón. Otra estrategia consiste en la búsqueda de soportes que ayuden a maximizar el área superficial a la vez que disminuyen el contenido total de Pt empleado. Actualmente el precio del Pt se sitúa en torno a los \$ 491 pesos / gr. (<https://es.bullion-rates.com./platinum>) febrero 2019.

La física y química al considerar su fundamentación teorica nos ayuda a comprender la fenomenología de las reacciones entre moléculas por medio del estudio de las fuerzas de interacción (Bei Miao, 2019), así como la reacción cuando colisionan dos moléculas como es el caso del bimetalo y el etanol, esto permite asociarlo a los valores correspondiente de la energía total. Los cálculos de la energía se desarrollan para sistemas moleculares fundamentados por modelos matemáticos y computacionales que al traducirlos a código proporcionan los valores

aproximados a fenómenos reales, donde la computadora es un medio por el cual los sistemas reales pueden ser modelados e implementados en un código de programación. El que se utiliza para este estudio es un programa de computo llamado NWChem.

Para determinar los posibles mecanismos de reacción que promueve un catalizador en un alcohol se considera la simulación molecular para analizar los productos de la reacción que se obtienen y como resultado en las reacciones se observan rompimientos de enlace de la molécula para poder mostrar como se favorece la obtención de  $\text{OH}^+$  y  $\text{H}^+$ . Los productos finales de la reacción dependerán de las condiciones iniciales de la dinámica molecular.

En el **capítulo 1** se presentan los antecedentes de las pilas de combustible (Centro Nacional del Hidrógeno, 2017) y los temas relacionados para entender con claridad la ecuación de Schrödinger, se explican los conceptos necesarios, los conceptos de la teoría electromagnética y los postulados de la mecánica cuántica.

En el **capítulo 2** se explica el procedimiento del modelamiento computacional del Pt-M (M= Sn, Pd, Ru) con el Etanol para obtener la energía total del sistema.

En el **capítulo 3** se analizan los resultados obtenidos del modelamiento computacional del Pt-M (M= Sn, Pd, Ru) con diferentes velocidades.

En el **capítulo 4** se realiza la Interacción del bimetálico Pt<sub>2</sub>-M con el etanol.

En el **capítulo 5** se dan las Conclusiones y trabajos futuros en la investigación.

## 1.2 OBJETIVOS:

### 1.2.1 OBJETIVO GENERAL

El enfoque de estudio es desde el punto de vista teórico y se plantea desarrollar una serie de cálculos de primeros principios, que proporcione información relevante con base en las propiedades de los materiales para encontrar una línea de la simulación que apoye en el diseño de los electrodos; el ánodo y cátodo como componentes principales de una celda de combustible y que funcionen como catalizador a partir

de una combinación ideal de Pt con otros metales para formar el bimetálico Pt-M (M= Sn, Pd, Ru), con el fin de promover un incremento en la actividad catalítica y así poder reducir posible contaminación del Pt por carbono, sin que se afecte la cinética de reacción de la celda. Para esto, se hace uso del programa de cómputo de Química Computacional del Laboratorio Nacional de Supercomputo (*NWChem*), siendo el programa adecuado para realizar el modelamiento matemático y computacional. En este contexto el objetivo es determinar las reacciones obtenidas de la interacción entre el bimetálico Pt-M y una molécula representativa del etanol, donde la cinética de la reacción que sucede en la interacción molecular entre el Platino-M con el etanol pueden ser obtenidas y asociadas a la energía potencial para determinar los valores correspondientes de energías de activación correspondientes y así simular la obtención de iones de hidrógeno. Los resultados permitirán al realizar una comparación con los valores experimentales, teniendo criterios en la presente investigación.

### 1.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

La investigación inicia al efectuar una búsqueda de información mostrando que la teoría de funcionales de la densidad (DFT) tiene un aceptable nivel de teoría para obtener resultados de energías, conformaciones atómicas, así como los mecanismos de reacción. La aproximación Born-Oppenheimer es útil para poder comparar con los resultados experimentales asegurando que los estudios de dinámica molecular son adecuados para la interacción entre los sistemas Pt-M con el etanol. Se continúa con actividades para el diseño y análisis en el modelado molecular adecuado para obtener el potencial electrostático que simula los fenómenos reales mediante la interacción molecular. Se desarrolla un tratamiento para los resultados de la interacción para este sistema mostrando aspectos relevantes al aplicar la teoría de funcionales de la densidad en los programas de simulación mediante cálculos de energía, dinámica molecular y potencial electrostático para un sistema de interacción molecular entre el Pt-M con el etanol, este sistema que forma parte del electrodo de una celda de combustible.

### 1.3 HIPÓTESIS

La generación de electricidad por medio de una celda de combustible con etanol el cual es considerado como un material renovable presenta una gran densidad de hidrógeno. La catálisis directa en los electrodos provoca la generación de iones de hidrógeno, y como productos de esta catálisis se obtienen residuos de carbono por lo que se propone que diferentes elementos de los metales de transición pueden ser utilizados en combinación con el Pt para formar diversos bimetales Pt-M (M= Sn, Pd, Ru) que puede funcionar como un elemento que evite la contaminación de carbono en los electrodos. La suposición que se plantea en esta investigación corresponde a verificar mediante una comparación de los diferentes bimetales utilizando teoría de funcionales de la densidad (DFT) que metal promueve una catálisis y requiere de menor energía así como evitar la posible contaminación del catalizador. La anterior problemática tiene como fundamentación que con los cálculos de energía y dinámica molecular en un sistema de interacción con el análisis de sus propiedades se puede dar suficiente información relevante para tener criterios y apoyar o refutar lo supuesto anteriormente.

## CAPÍTULO I METODOLOGÍA CIENTÍFICA

### 1.1 Antecedentes de las celdas de combustible

En el siglo XVII, William Grove en 1839 registro una celda de combustible basandose en la extracción de energía eléctrica producto de la fusión controlada entre átomos de hidrógeno y oxígeno, además de agua y calor, la invención no produjo bastante electricidad para ser útil; pero en los años 60's la NASA en el proyecto Apollo 13 utilizó la celda de combustible como fuente de energía para proporcionar electricidad y mover un auto eléctrico (Guervós, 2003).

En Alemania en 1993 surgen los primeros autobuses eléctricos del servicio público alimentados por celdas combustibles que en su estructura del techo tienen 2 tanques de hidrógeno y el oxígeno se utiliza del medio ambiente teniendo como residuos agua. Las celdas de combustible tienen ventajas al compararlas con otros sistemas de conversión de energía, las más importantes son: alta eficiencia, bajo impacto ambiental, capacidad modular para satisfacer la demanda de potencia y por último cuenta con una alta densidad de energía específica. Pero también tiene una desventaja cuando se utiliza hidrógeno ya que el tanque es muy voluminoso y difícil de manipular con características peligrosas por su alta reactividad, por eso la razón de utilizar diferente combustible como un alcohol que atenua estas desventajas.

### 1.2 Estructura básica de una celda de combustible

La estructura física elemental de una celda de combustible (Wang) (cells, 2005) consta de un agregado de unidades membrana intercambiadora de protones (PEM). (Guervós, 2003) la cual tiene la función de electrólito y cada una se coloca en serie de forma tal que cada unidad esta conectada entre las demás con el ánodo y el cátodo, En la figura 1.1 se muestra la representación de una celda combustible unidad mostrando esquemáticamente a los gases reactivos / producto y las direcciones de flujo de conducción iónica a través de la celda (González, 2009).

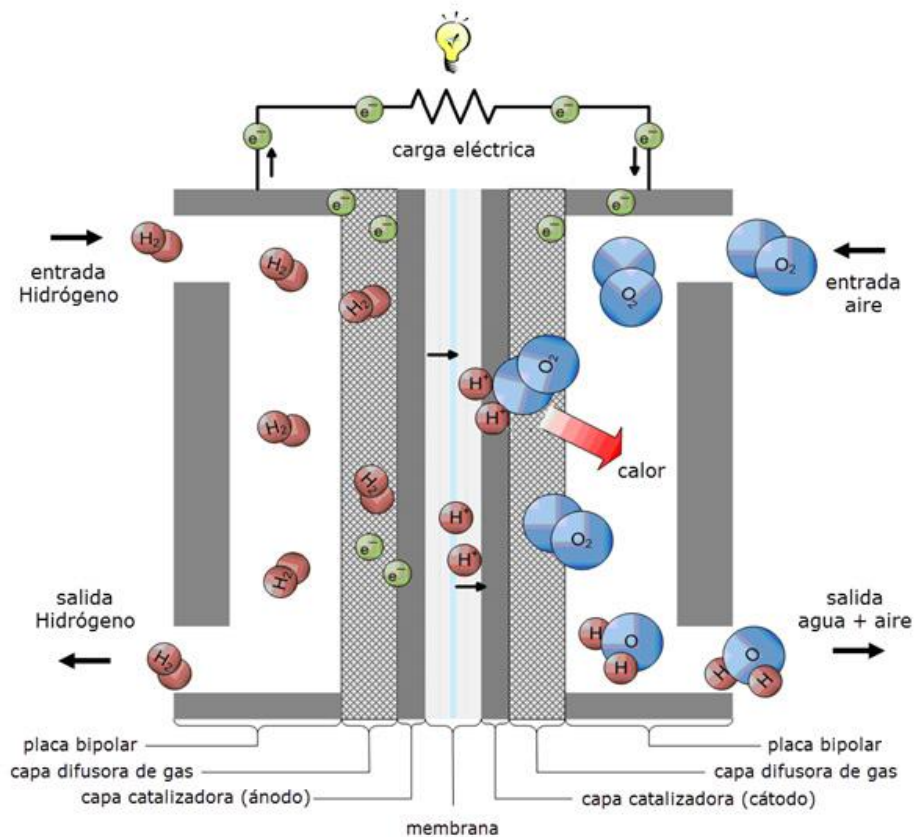


Figura 1.1. Esquema básico de una celda de combustible (Centro Nacional del Hidrógeno, 2017).

La celda de combustible de hidrógeno funciona por medio de una alimentación en forma continua al ánodo (electrodo negativo) por las moléculas de hidrógeno como combustible y el cátodo (electrodo positivo) un oxidante como el oxígeno fluye junto con el hidrogeno, (Wang) una vez que esté hidrógeno es ionizado en el ánodo se oxida y pierde un electrón, el hidrógeno oxidado y el electrón toman trayectorias diferentes hacia el segundo electrodo llamado cátodo el hidrógeno pasa a través del electrolito (membrana) hasta llegar al cátodo mientras que el electrón lo hace a través del electrodo, (Surbhi Sharma, 2012) al final de este proceso se vuelve a juntar en el cátodo donde se produce la reacción de reducción o ganancia de electrones para formar agua la reacción electroquímica que se lleva a cabo en los electrodos (D.Bevers N, 1998) para producir una corriente eléctrica a través del electrolito que separa el combustible y oxígeno de la celda de combustible y transporta los iones producidos en las reacciones cerrando el circuito eléctrico

afirmando que mientras se produce una diferencia de potencial los electrones generan una corriente eléctrica por trabajo desarrollado sobre los electrones considerados como las partículas cargadas. En estos sistemas de producción de energía eléctrica, las celdas de combustible alimentadas con hidrógeno sus electrodos están formadas por Platino. (cells, 2005)

### 1.3 Clasificación de las celdas de combustible

El proceso de reacción que ocurren en varias celdas de combustible es similar y por lo tanto el funcionamiento de diversas celdas pueden ser clasificadas de acuerdo al tipo de combustible, lugar de uso, ventajas, desventajas, rango de potencia, temperatura de operación y el tipo de electrolito ver figura 1.2.

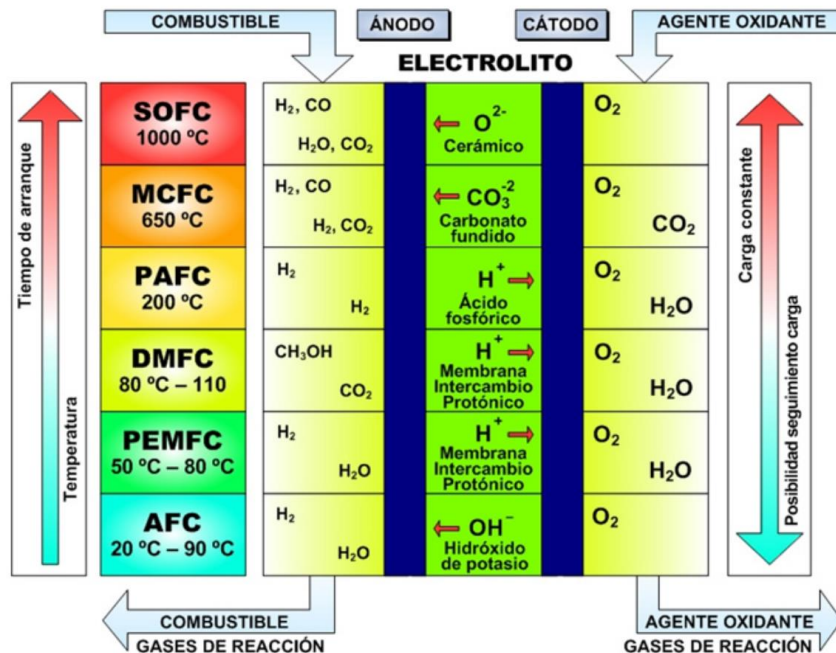


Figura 1.2.- Diagrama estructural de Celda de Combustible con diferente electrolito. (permission from Elsevier).

Las diferencias importantes en la FC es el tipo de catalizador siendo el responsable para producir una reacción electrolítica, conociendo que el tipo de reacción química, en las FC tienen bajo impacto ambiental, debido a que la combustión no se realiza



a alta temperatura y los residuos no produce óxidos de nitrógeno, ni hidrocarburos. Para este propósito como ejemplo solo se mencionará a 6 tipos siendo las más comunes de celdas de combustible. (Centro Nacional del Hidrógeno, 2017)

1.- **SOFC**- Celda de Combustible Óxido Sólido; trabaja a temperatura de 800 a 1000°C, se utiliza para generar electricidad y se utiliza el calor que genera, tiene un rango de trabajo de 100 a 250 kW, tiene la ventaja de reformado interno de cogeneración.

2.-**MCFC**-Celdas de Combustible Carbonatos Fundidos; trabaja de 600 a 700°C, se utiliza para generar electricidad y se utiliza el calor que genera, tiene un rango de trabajo de 1000 kW a 2 MW, tiene la ventaja de reformado interno de cogeneración y la habilidad para consumir combustibles a base de carbón.

3.-**PAFC**-(por sus siglas en ingles) Celda de Combustible de Ácido Fosfórico; trabaja entre 200 a 250°C, para generar electricidad y se utiliza el calor que genera, presenta un amplio intervalo de potencia considerado como valores más alto de trabajo de 50 kW a 11 MW, en una CF y tiene la ventaja de trabajar con H<sub>2</sub> impuro.

4.-**DMFC**-(por sus siglas en ingles) Celda de Combustible Membrana de Polímero Solido; trabaja de 80 a 110°C, es útil para generar electricidad considerando que son portátiles, presentando una potencia de trabajo de 5 kW.

5.-**PEMFC**-(por sus siglas en ingles) Celda de Combustible Membrana Intercambiadora de Protones; trabaja entre 50 y 80°C, se utiliza para generar electricidad comúnmente en el transporte y para el hogar, trabaja en un rango de potencia de 5 kW a 250 kW, las ventajas son que trabaja a baja temperatura, arranca rápido, baja corrosión y mínimo mantenimiento.

6.-**AFC**-(por sus siglas en ingles) Celda de Solución Alcalina; trabaja de 20 a 90°C, se utiliza para generar electricidad, tiene el rango de 5 kW a 150 kW, tiene la ventaja mayor eficiencia de reacción catódica rápida y utiliza hidróxido de potasio como electrolito.

#### 1.4 Planteamiento del problema

En el proceso de transformación para la producción de hidrogeno y energía eléctrica (González, 2009) se presenta un área de oportunidades prometedora en las celdas de combustible, en este proceso es relevante conocer en forma detallada los procedimientos en cada etapa. (As Abdulkareem, 2016) En las celdas de combustible como ya se ha mencionado los electrodos están conformados por Pt, siendo el elemento que juegan un papel importante en la transformación, principalmente se enfocan en este material que promueve el transporte de los electrones para obtener una diferencia de potencial efectiva, el problema que se presenta en los electrodos es por la saturación o envenenamiento del Pt en el momento que el combustible es un material con contenido de carbono, ocasionando que las reacciones de deshidrogenación reduzca el transporte de los electrones y la diferencia del potencial se reduce por la disminución en la producción de iones de hidrogeno lo que lleva a una baja producción de electricidad. (I. P. Zaragoza, 2017) Para esto se desarrollará un estudio teórico partiendo de datos experimentales al realizar una búsqueda de información y lo encontrado en la literatura, que al utilizar bimentales tales como Pt-M (M=Sn,Pd,Ru) pueden promover bajo este esquema de diseño y con el estudio de las propiedades electrónicas, mecánicas por medio de los valores de la energía, la relación de la energía cinética con la temperatura, la transferencia de carga y cambios en la estructura, se puede ver que cuando la celda de combustible es alimentada por alcohol como es el caso de utilizar etanol puede resolver el problema planteado, además la teoría de funcionales de la densidad es considerada con un nivel adecuado para resolver este tipo de problemas utilizando interacción dinámica en combinación con dinámica molecular clásica.

#### 1.5 Justificación

Los cambios del clima debido al calentamiento global han generado una forma de actuar para seguir utilizando los recursos de los combustibles y su forma de procesar su transformación de forma más limpia. Actualmente, es un tema de estudio y se requiere planear un proceso de transformación de energía sustentable

(Estrella, 2017). Es por esto por lo que se buscan nuevos procedimientos de generación de electricidad, por ejemplo, la energía mecánica puede ser útil en la obtención de energía eléctrica, y una nueva tecnología a favorecido en el caso de uso de celdas de combustible. (Becke, 1988) Además, la transformación requiere del conocimiento y desarrollo tecnológico para obtener nuevas formas para almacenar los combustibles, en particular el hidrógeno, que presenta ciertas complicaciones en su manejo y almacenamiento, por lo que un tema de interés es el desarrollo de nuevos materiales útiles como absorbedores de hidrógeno. Los materiales sintetizados para este fin han sido estudiados en sus principales propiedades, con un fin que consiste en tener la capacidad para almacenar hidrógeno. En los últimos años, el almacenamiento de hidrogeno se ha convertido en temas de estudio debido a que el hidrogeno es parte del combustible que se usa en las celdas de combustible, no solo se utiliza el Hidrogeno en la celda de combustible también se está utilizando diferentes combustibles como gas natural, etanol, metanol siendo un punto importante las reacciones químicas, así como los subproductos de combustión que se generan, ya que los productos no deben generar contaminantes. En las celdas de combustible el proceso de transformación genera agua como subproducto, por lo que este proceso de transformación de energía es un interesante desarrollo tecnológico y en este proyecto se plantea desarrollar los cálculos mediante la teoría de funcionales de la densidad (DFT) debido a que presentan un aceptable nivel de teoría para obtener resultados de energías, conformaciones atómicas, así como los mecanismos de reacción, siendo una buena aproximación para comprobar los resultados experimentales.



## Capítulo 2 METODOLOGÍA BASADA EN LA MECÁNICA CUÁNTICA

### 2.1 Introducción a la ecuación de Schrödinger

El modelo mecánico cuántico es el que describe el comportamiento ondulatorio del electrón y fue desarrollado por Erwin Schrödinger en 1926. El cual con base en la mecánica clásica que presenta sus fundamentos en las leyes de Isaac Newton, con las cuales describen el movimiento de las partículas, y con las ecuaciones de Maxwell que fundamentan los campos electromagnéticos, Schrödinger desarrolla por medio de postulados una estructura matemática que hace uso de la función de onda asociada con las ondas basada de la dualidad de la materia, es decir que los electrones se pueden comportar como ondas o como partículas al mismo tiempo (Serway, Física para ciencias e ingeniería, 2008).

Por lo tanto, la energía total de la partícula de masa en movimiento con una velocidad y una energía potencial en un determinado tiempo  $t$  se puede obtener por la siguiente ecuación 2.1:

Energía Total = Energía cinética + Energía potencial

$$\text{Se deduce que: } E = \frac{1}{2} mv^2 + V(x,y,z,t) \quad 2.1$$

Donde:

$m$ = masa de la partícula

$v$ = velocidad de la partícula en movimiento

$V(x,y,z,t)$ = vector de posición de la energía potencial en un determinado tiempo

Otra forma de expresar la energía total de una partícula de masa  $m$ , está dada por la siguiente ecuación 2.2:

$$E = \frac{p^2}{2m} + V(x,y,z,t) \quad 2.2$$

Donde:

$E$  = energía total de la partícula

$p$  = es el momentum de la partícula

Mencionado lo anterior, la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo en coordenadas rectangulares para un sistema en tres dimensiones se puede obtener por la siguiente ecuación:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right) + V(x, y, z, t) \Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad 2.3$$

Para reducir la ecuación Schrödinger se hace uso del operador Laplaciano  $\nabla^2$ , como se muestra a continuación en la ecuación 2.4:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi + V(x, y, z, t) \right] \Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad 2.4$$

Para simplificar aún más la ecuación de Schrödinger, se utiliza el operador Hamiltoniano, el cual es conocido como el operador asociado a la energía total.

El operador Hamiltoniano es idéntico a la ecuación 2.5:

$$H\Psi = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi + V(x, y, z, t) \right] \Psi \quad 2.5$$

Sustituyendo en la ecuación 2.4, se obtiene la ecuación 2.6:

$$H\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad 2.6$$

Cuando se tienen sistemas estacionarios, no tiene variaciones en el tiempo, se utiliza la técnica de separación de variables, para obtener la ecuación simplificada de Schrödinger. La separación se logra asumiendo primero que se puede escribir como un producto de dos funciones, una de posición y otra del tiempo  $t$ , como lo muestra la ecuación 2.7:

$$\Psi(x, y, z, t) = \psi(x, y, z) T(t) \quad 2.7$$



Si en la ecuación 2.7 se sustituye 2.6 se obtiene lo siguiente:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V(x, y, z, t) \psi T = i\hbar \psi \frac{\partial T}{\partial t} \quad 2.8$$

El siguiente paso es dividir en ambos lados por  $\psi T$  se obtiene la siguiente ecuación 2.9:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \frac{1}{\psi} + V(x, y, z) = i\hbar \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial t} \quad 2.9$$

El lado izquierdo de la ecuación es una función de  $(x, y, z)$  mientras el lado derecho solo depende de  $t$ .

Considerando que la ecuación 2.10 :

$$i\hbar \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial t} = E \quad 2.10$$

Por lo tanto, vemos que  $T(t)$  describe la variación de tiempo de la función de onda  $\Psi(x, y, z, t)$ , la cual es una función oscilatoria con frecuencia y de acuerdo con la relación de Broglie, la frecuencia de la onda representada  $\Psi(x, y, z, t)$  y es  $f=E/h$ .

Se obtiene de la ecuación 2.10, la ecuación 2.11:

$$T(t) = e^{-i(\frac{E}{\hbar})t} \quad 2.11$$

Si en la ecuación el lado izquierdo no tiene dependencia en el tiempo y se iguala con  $E$  se obtiene la siguiente ecuación integradora:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(x, y, z) + V(x, y, z) \psi(x, y, z) = E \psi(x, y, z) \quad 2.12$$

La ecuación se conoce como la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo.

La ecuación 2.12 se puede escribir de la siguiente manera si se iguala a cero y se multiplica por  $2m/\hbar^2$  esto con el fin de simplificar la ecuación quedando la ecuación 2.13.

$$\nabla^2 \psi + \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(x, y, z)] \psi = 0 \quad 2.13$$

Donde:

$$\nabla^2 \psi = \left( \frac{\partial \psi^2}{\partial x^2} + \frac{\partial \psi^2}{\partial y^2} + \frac{\partial \psi^2}{\partial z^2} \right)$$

Continuando con el razonamiento cuando se desee una aplicación de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para el movimiento de una partícula en una sola dimensión se tiene lo siguiente ecuación 2.14:

$$\frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(x)] \psi(x) = 0 \quad 2.14$$

La ecuación 2.14 tiene varias soluciones las cuáles se explicaran a continuación.

Cuando una partícula se mueve en una región libre de potencial, tal que  $V(x) = 0$  la ecuación 2.15 toma la siguiente forma:

$$\frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} \psi = 0 \quad 2.15$$

Y la solución de esto es:

$$\psi(x) = N e^{\left( \pm i \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} x \right)}$$

Para  $V_0 = 0$ ;  $N$  es la constante de normalización.

2.-Si se tiene el caso en que una partícula se mueve en un potencial constante tal que  $E > V$  la solución de la ecuación es la siguiente:

$$\psi(x) = A \sin x(kx) + B \cos x(kx)$$

O también podría ser:

$$\psi(x) = A' e^{ikx} + B' e^{-ikx}$$

Donde  $A, B, A', B'$  son constantes y  $k$  es igual a:

$$k = \sqrt{\frac{2m(E-V_0)}{\hbar^2}}$$

3.-Si se tiene el caso en que una partícula se mueve en un potencial constante tal que  $E < V$  la ecuación toma la siguiente forma:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - k'^2 \psi = 0$$

Donde  $k$  tiene el siguiente valor:

$$k = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}}$$

La solución es la siguiente:

$$\psi(x) = Ce^{k'x} + De^{-k'x}$$

Donde  $C$  y  $D$  son constantes.

La ecuación de Schrödinger 2.16,  $\mathcal{H}$  toma en cuenta la energía cinética del electrón, energía cinética del núcleo, la atracción electrón-núcleo, la repulsión electrón-electrón y repulsión núcleo-núcleo de cada átomo.

$$\mathcal{H} = - \sum_i \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_k \frac{-\hbar^2}{2M_k} \nabla_k^2 - \sum_i \sum_k \frac{e^2 z_k}{r_{ik}} + \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{k < l} \frac{e^2 z_k z_l}{r_{kl}} \quad 2.16$$

Energía cinética los electrones	Energía cinética núcleos	Atracción electrón núcleo	Repulsión electrón-electrón	Repulsión núcleo núcleo
------------------------------------	-----------------------------	------------------------------	--------------------------------	----------------------------

## 2.2 Postulados de la Mecánica Cuántica

El Principio o postulado de la mecánica cuántica es un enunciado que se propone como cierto teniendo una construcción lógica de una teoría sin necesidad inicial de prueba y que se utiliza como punto de partida para la validez de la teoría se examina comprobando que se pronostica correctamente el resultado de experimentos controlados. La Mecánica Cuántica, (Levine, 2001) también se le conoce en su versión completa de Electrodinámica Cuántica con iniciales (QED), es la teoría científica más precisa que se ha construido, y ha sido sometida a una enorme y muy sofisticada colección de verificaciones experimentales. Su uso es imprescindible para entender el funcionamiento microscópico de la materia. La teoría ha



evolucionado con una serie de estudios durante décadas y se fundamenta por una colección de postulados lo que hace una teoría bien fundamentada para determinar aspectos de movimiento y transferencia de materia con una veracidad excelente (Tipler, 2008).

### 2.2.1 Postulado I El estado de un sistema

El estado de un sistema viene descrito por una función de las coordenadas de posición y de espín de las partículas que forman el sistema y del tiempo. Dicha función recibe el nombre de función de estado o función de onda, y debe cumplir ciertos requisitos: ser uniforme y continua, sus primeras derivadas deben ser continuas (salvo en los posibles puntos en que el potencial se haga infinito), y la función debe ser de cuadrática integrable (esta condición sólo se exigen en sistemas ligados).

El estado de cualquier sistema físico se especifica en cada instante ( $t$ ) mediante el vector de estado  $|\Psi(t)\rangle$ , del cual es posible extraer toda la información necesaria sobre el sistema que nos da la función de onda, es indispensable que haya un único valor de la función para un intervalo dado y para que sea continua la función requiere que esta y su primera derivada no presente discontinuidad. Otro aspecto importante que hay que considerar para el estado continuo debe omitirse la integral cuadrática.

### 2.2.2 Postulado II Observables y operadores

A cada observable del sistema se asocia un operador lineal y hermético definido en el espacio de las funciones aceptables, escrita en términos de coordenadas cartesianas y de las componentes del momento lineal, reemplazando cada coordenada  $x$  por el operador  $x$ , donde cada componente del momento lineal esta dado por  $p_x$  que para el operador se considera como  $-\hbar\partial/\partial x$ . Por lo tanto, a cada magnitud físicamente medible  $A$ , denominada observable o variable dinámica, le corresponde un operador hermético  $\hat{A}$ .

Cualquier función que dependa de las variables de posición y momento en coordenadas cartesianas puede cuantizarse, reemplazando aquellas por los operadores de posición y movimiento.

### 2.2.3 Postulado III Medición de valor propio y auto-valores de operadores

Los valores propios cuando medimos la propiedad que representa un operador son los únicos resultados posibles que podemos obtener del operador, es decir en cualquier medida de  $A$ , obtenemos uno de los valores  $a_i$ . Por lo tanto, los únicos valores posibles que pueden obtenerse en las medidas del observable físico  $A$  que están correlacionados con los valores propios  $a_i$  por medio de la ecuación  $A\psi_i = a_i\psi_i$ , donde  $A$  es el operador correspondiente al observable  $A$ .

La medida de un observable cualquiera en un sistema sólo puede dar como resultado la ecuación 2.17, donde uno de los auto valores  $a$  del operador correspondiente a dicho observable  $\hat{A}$ :

$$\hat{A}\psi = a\psi \quad 2.17$$

Los únicos resultados posibles de medir  $A$  son los auto valores de  $\hat{A}$ . Esto aplicado en los niveles de energía de los átomos formando moléculas, los valores propios del operador Hamiltoniano  $H$ , la ecuación toma la forma para los valores propios de  $H$  como el operador correspondiente al observable  $E$ , obteniendo la siguiente ecuación 2.18:

$$H\psi = E\psi \quad 2.18$$

Dando la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo.

### 2.2.4 Postulado IV Valore esperados de las funciones

Si el sistema se encuentra en un estado definido por una función de onda,  $\psi$ , que no es auto función de un operador,  $\hat{A}$ , asociado a un observable,  $a$ , una medida del

observable (a) dará como resultado un auto valor de  $\hat{A}$ , pero no se puede predecir cuál de todos los posibles será. No obstante, si se hacen repetidas mediciones de ese observable, la media de los valores obtenidos vendrá dada por la ecuación 2.19:

$$\bar{a} \equiv \langle \hat{A} \rangle = \frac{\int \Psi^* \hat{A} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} \quad 2.19$$

Donde las integrales se extienden a todo el espacio de definición de  $\Psi$ .

### 2.2.5 Postulado V Evolución del sistema con el tiempo

La evolución en el tiempo de un sistema viene dada por la ecuación 2.20 de Schrödinger dependiente del tiempo.

$$\hat{\mathcal{H}}\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad 2.20$$

Donde H es el operador Hamiltoniano.

### 2.2.6 Postulado VI Operador mecano-cuántico

El operador mecano-cuántico asociado a una magnitud física se obtiene expresando la ecuación clásica correspondiente en términos de las variables de posición y momento, y sustituyendo estas variables por los correspondientes operadores, de acuerdo a la siguiente regla del Postulado II se eligen los operadores de tal forma que sean lineales y Herméticos.

Observable	Operador	Operación
Posición $x$	$\hat{x}$	$x.$
Momento $px$	$\hat{p}_x$	$-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$

Con expresiones similares para y, z.

### 2.2.7 Postulado VII Sistema de fermiones idénticos

La función de onda correspondiente a un sistema de fermiones idénticos (espín semi-entero) debe ser antisimétrica respecto al intercambio de las coordenadas de dos de ellos (Principio de Exclusión de Pauli). Para un sistema de bosones idénticos (espín entero), debe ser simétrica respecto de dicho intercambio.

### 2.3 Teoría de Funcionales de la Densidad ( DFT )

La metodología DFT con bases en la aproximación puede determinar el movimiento de los electrones en los átomos y sus interacciones entre los núcleos con los electrones, electrones con electrones y núcleos con núcleos. Está metodología es utilizada en los cálculos de estructura electrónica de un átomo o varios dentro de un sistema químico. (Rui Li, 2007) En la física de materia condensada, también es útil para realizar cálculos basados en las leyes fundamentales de la física. En la actualidad la única teoría capaz de dar una interpretación a las ecuaciones de movimiento de sistema atómicos y moleculares es la Mecánica Cuántica. La teoría permite usar operadores matemáticos que representan a los electrones y a los núcleos como modelos para realizar cálculos y encontrar las características de un sistema electrónico. El método de un funcional se define como un procedimiento con variaciones de funciones que puede ser utilizado para encontrar la solución a la ecuación de Schrödinger, en el procedimiento al considerar los postulados es importante determinar la función de onda del sistema y luego obtener los observables, donde las energía potenciales se obtienen como los valores del funcional de la energía electrónica, los valores esperados, así como la densidad electrónica; a este método se le conoce como la Teoría de Funcional de la Densidad, (Ricky A. Kendall a, 2000) que fue desarrollada por Thomas y Fermi en el año 1920, quienes calcularon la energía de un átomo, representando la energía cinética como función de su densidad electrónica, en 1964 Hohenberg y Kohn demostraron que la energía total de un sistema de electrones es un funcional de la densidad electrónica, que denomina  $\rho$ . A partir de esto, la energía del sistema se puede escribir entonces la ecuación 2.21.

$$E_{HK}[\rho] = F[\rho] + \int d^3 r \rho(\vec{r}) V_o(\vec{r}) \quad 2.21$$

donde  $V_o$  es el potencial externo y  $F[\rho]$  un funcional universal que no depende del potencial externo. Este funcional universal puede ser escrito como la suma del funcional asociado a la energía cinética  $T$ , la repulsión clásica electrón-electrón (o energía de Hartree) y la energía de intercambio y correlación  $E_{xc}$ , quedan la ecuación 2.22

$$F[\rho] = T[\rho] + \frac{1}{2} \int d^3 r \int d^3 r' \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{xc}[\rho] \quad 2.22$$

La energía de intercambio está asociada a la repulsión entre electrones del mismo spin y al principio de exclusión de Pauli. La energía de correlación es la parte cuántica de la interacción colombiana entre electrones.

De acuerdo al Teorema de Hohenberg y Kohn el valor mínimo del funcional de energía corresponde a la energía del estado fundamental, y la densidad que lo produce es la densidad real exacta, de manera que podemos encontrar la densidad minimizando el funcional de energía sujeto a la condición que el número de electrones  $N$  se conserve, lo que equivale a:

$$\int d^3 r \rho(\vec{r}) = N$$

Esto nos da la ecuación de Euler 2.23

$$\frac{\delta}{\delta \rho(\vec{r})} [ E_{HK}[\rho] - \mu \int d^3 r \rho(\vec{r}) ] = 0 \quad 2.23$$

Donde  $\delta/\delta\rho$  es la derivada funcional con respecto a la densidad y  $\mu$  es el multiplicador de Lagrange asociado a la construcción.

El problema con el teorema de Hohenberg y Kohn es que los funcionales de energía cinética, así como el de intercambio y correlación, son desconocidos, por lo que deben aproximarse. Para la parte cinética la aproximación más básica es utilizar la



energía cinética de un gas de electrones, la que puede calcularse analíticamente sin poder obtener los fenomenología del sistema físico.

En las ecuaciones se usa las unidades fundamentales que son: la constante de Planck dividida por  $\hbar = h / 2\pi$ , la masa en reposo del electrón  $m_e$ , la carga del electrón  $e$  y  $4\pi$  la permitividad del espacio vacío  $4\pi\epsilon_0$ .

El resto de las unidades se derivan de estas: ya que la energía es medida en Hartree que equivale a  $1[\text{Ha}] = 27.2113961[\text{eV}]$  y la unidad de distancia es el radio de Bohr  $a_0 = 0.529177249 [\text{Å}]$ .

## 2.4 El método de Kohn-Sham

El método de Kohn-Sham es el más utilizado en cálculos prácticos dentro de la teoría del funcional de la densidad la entidad central del método de Kohn-Sham lo constituye el funcional de intercambio y correlación; tuvieron la idea de aproximar la parte cinética, por la energía cinética de electrones no interactuantes, para lo cual es necesario pasar de resolverla ecuación de Euler, a resolver una ecuación de Schrödinger para N electrones independientes sujetos a un cierto potencial efectivo que depende de la densidad.

Esto da lugar a las ecuaciones de Kohn-Sham 2.24

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ef}[\rho](r) \right\} \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad 2.24$$

a partir de cuyas auto funciones  $\phi_i$  se calcula la densidad electrónica definida por la ecuación 2.25:

$$\rho = 2 \sum_{i=0}^N |\phi_i|^2 \quad 2.25$$

Estas funciones de onda  $\phi_i$  no tienen significado físico directo.

El potencial efectivo  $V_{ef}$  es la suma del potencial nuclear  $V_o$ , el potencial de Hartree como se define en la ecuación 2.26.

$$V_H[\rho](\vec{r}) = \int d^3r' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad 2.26$$



y el potencial de intercambio y correlación  $V_{xc}$ , que es la derivada funcional de la energía de intercambio y correlación con respecto a la densidad se define con la ecuación 2.27

$$V_{xc}[\rho](\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad 2.27$$

Si consideramos la diferencia entre la energía cinética real y la energía electrónica no interactuante, así como la energía de intercambio y correlación, las ecuaciones de Kohn-Sham son en principio exactas, pero como se desconoce el funcional de intercambio y correlación es necesario usar aproximaciones.

## 2.5 Energías

Una vez encontrada la solución de la ecuación Kohn-Sham a partir de sus autovalores la densidad se puede determinar a los valores de energía para el sistema:

La energía cinética se determina con la ecuación 2.28:

$$T = 2 \sum_{i=0}^{N-1} \epsilon_i - \int V_{ef}[\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) dr \quad 2.28$$

La energía de Hartree con la ecuación 2.29:

$$E_H = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r) \rho(r')}{|r - r'|} dr dr' \quad 2.29$$

Si tenemos  $p$  iones de número atómico  $z_i$  y posición  $\vec{r}_i$ , la energía de interacción electrón será determinada por la ecuación 2.30:

$$E_{e-ion} = \int \sum_{i=0}^{p-1} \frac{z_i \rho(r)}{|\vec{r} - \vec{r}_i|} dr \quad 2.30$$

La energía de interacción entre los iones por la ecuación 2.31:

$$E_{ion-ion} = \sum_{i=0}^{p-1} \sum_{j=0}^{i-1} \frac{q_i q_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad 2.31$$

Y finalmente la Energía Total del sistema será englobada por la ecuación 2.32:

$$E = T + E_{xc} + E_h + E_{e-i} + E_{i-i} \quad 2.32$$

## 2.6 Partículas involucradas en el método de primeros principios.

En este apartado se menciona de forma breve para que se utiliza en algunos aspectos relevantes la metodología de primeros principios, empezando por mencionar como se consideran las partículas consideradas para desarrollar toda la teoría general que permite comprender y predecir algunos fenómenos, aplicados a un gran número de sistemas y propiedades, los cuales no utilizan parámetros empíricos dependientes del caso particular bajo estudio. El término molécula esta asociado a un sólido o sistema compuesto por iones y electrones agrupados de tal forma que los átomos que lo constituyen forman enlaces entre 2 o más átomos presentando energía de movimiento electrónico por la vibración nuclear y de rotación, considerando también una correspondencia de la relación entre la masa del protón, neutrón y electrón. Si se hace una aproximación no relativista al problema, bastaría con resolver cuánticamente el sistema descrito por las interacciones ion-ion, ion-electrón y electrón-electrón, que son básicamente las responsables de todas sus propiedades físicas. (Becke, 1988)

El primer grado de aproximación a este problema es la denominada aproximación de Born-Oppenheimer, que básicamente propone de acuerdo a la consideración que la masa electrónica es mucho más pequeña que la masa del ion que compone al núcleo, lo que ayuda a separar las ecuaciones usando dos escalas de movimiento; una cuántica para los electrones y una clásica para los iones, por lo tanto, desde este punto de vista, los electrones se encuentran en presencia de un campo producido por cargas fijas, mientras que los iones con cambio de polaridad cuando el átomo puede ser un catión con carga positiva y anión con carga negativa. Los electrones al interactuar con otras partículas cargadas son afectadas por la fuerza de interacción de todas por el principio de superposición produciendo cambios dinámicos en su distribución electrónica.



## 2.7 Estructura molecular

La estructura de la molécula sin importar el tipo de elemento, se pueden clasificar dependiendo de la combinación de los átomos, cuando se combinan dos átomos, se obtiene una molécula diatómica.

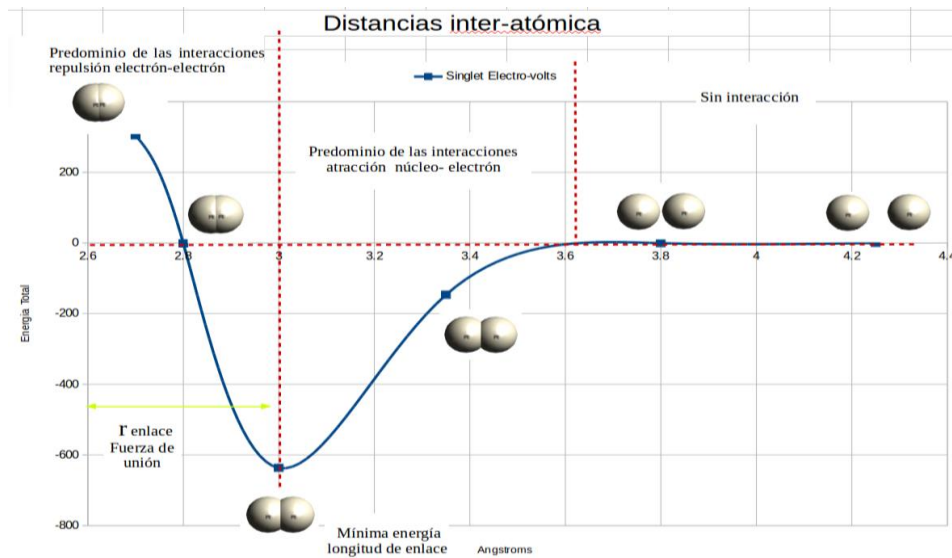


Figura 2.3 tipos de interacciones atómicas. (Gonzalez)

Al combinan tres átomos, se trata de una molécula triatómica y por último si se combinan más de tres átomos se denomina molécula poliatómica, los átomos se enlazan considerando las fuerzas atractivas y de ahí generar una serie de uniones, las más comunes son: enlace iónico, enlace covalente, enlace metálico y enlace de van der Waals, como se ofrecía en la figura 2.3.

**2.7.1 El enlace iónico:** también llamado heteropolar, es decir polos diferentes, es aquel que se efectúa entre metales y no metales por transferencia de electrones. Siendo esta transferencia del átomo metálico al no metálico o el más electronegativo.

**2.7.2 El enlace covalente:** también llamado homopolar, es aquel que se efectúa entre los no metales. Por lo tanto, en este tipo de enlace, la fuerza de atracción entre dos átomos se debe al intercambio de uno o dos pares de electrones por ambos átomos.



**2.7.3 Enlace metálico:** ocurre entre los átomos considerados como metales, y su unión se lleva a cabo entre núcleos atómicos y los electrones de valencia, es un enlace fuerte, primario, que se forma entre elementos de la misma especie, en este enlace todos los átomos envueltos pierden electrones de sus capas más externas es decir, elementos de electronegatividades bajas y que se diferencien poco.

**2.7.4 Enlace de van der Waals:** son fuerzas de estabilización molecular, forman un enlace químico no covalente en el que participan dos tipos de fuerzas o interacciones, las fuerzas de dispersión que son fuerzas de atracción y las fuerzas de repulsión entre las capas electrónicas de 2 átomos contiguos.

## Capítulo 3 INTERACCIÓN DINÁMICA ENTRE EL ETANOL Y EL BIMETAL PT<sub>9</sub>M

### 3.1 Modelo molecular

El modelo molecular se refiere a la geometría estructural de 2 o más átomos para formar una molécula y determina las propiedades de la molécula, como la reactividad, polaridad, fase, color, magnetismo, actividad biológica, entre otros. Actualmente, el principal modelo es la teoría de repulsión de pares de electrones de valencia (TRPEV por sus siglas en inglés), empleada internacionalmente por su gran predictibilidad. (Jiwhan Kim, 2018) Esto se puede determinar mejor cuando las muestras están próximas al cero absoluto porque a temperaturas más altas las moléculas presentarán un movimiento rotacional considerable por eso la importancia de conocer las geometrías moleculares; la cual se puede medir por difracción de rayos X. Las geometrías se pueden calcular por procedimientos mecánico-cuánticos ab initio o por métodos semiempíricos de modelamiento molecular. La posición de cada átomo se determina por la naturaleza de los enlaces químicos con los que se conecta a sus átomos vecinos. La geometría molecular puede describirse por las posiciones de estos átomos en el espacio, por ejemplo, cuando se menciona que la longitud de enlace es de 0.9584 Å para dos átomos unidos oxígeno-hidrógeno con ángulo de 104.45°, para el caso del enlace de tres átomos conectados hidrógeno-oxígeno-hidrógeno y ángulo de torsión de tres enlaces consecutivos como se muestra en la Figura 3.1.

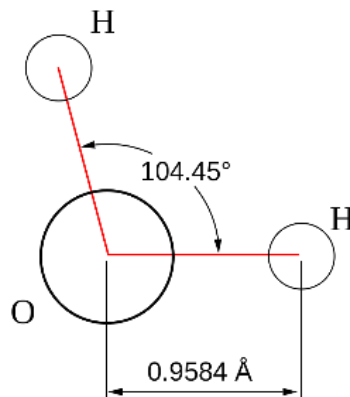


Figura 3.1. Geometría de una molécula de agua.

### 3.2 Energías de enlace en interacciones entre 2 átomos Pt-M

El modelo molecular para un sistema de muchas partículas toma en consideración qué teoría puede ser utilizada y de acuerdo a la teoría seleccionada se puede realizar aproximaciones a los modelos reales que describen al sistema en estudio (C.L. Heredia, 2012). Para el sistema en estudio se considero realizar los cálculos SCF a nivel de teoría HF. El cálculo inicial considerando solo dos átomos puede utilizarse para conocer los diferentes niveles energéticos con un orden de enlace singlete, triplete, quintete; para diferentes distancias entre átomos desde 0.8 Å a 4.5 Å de distancia entre átomos del mismo elemento dando la mínima energía de enlace entre los átomos esto se realizó para el Pt, Sn, Pd, Ru. Para establecer una correlación con lo reportado los resultados obtenidos se tomaron diferentes distancias entre los centros de cada átomo, y se cálculo el valor de la energía para cada distancia, el cual nos da un valor de la mínima energía asociada a la energía del estado fundamental, conocida como energía del punto cero del sistema, que es donde llega al estado basal o en equilibrio entre los 2 átomos de la molécula. Se inició con 2 átomos de platino con el nivel de energía singlete a diferentes distancias para conocer el estado basal de acuerdo a los resultados que se van obteniendo se busca la distancia en equilibrio por eso la razón de diferentes valores de la tabla 3.1.

Tabla 3.1 Pt-Pt Energía Total SCF del nivel de energía Singlete							
	elemento	Angstroms Å	Unidad geometría			SCF Energía total Hartree	Singlet Electro- volts
			X	Y	Z		
singlet	Pt	4.25	-2.310	1.065	0.017	-236.370	-6431.955
	Pt		2.193	1.057	0.018		
singlet	Pt	3.25	-1.039	0.693	0.054	-236.373	-6432.046
	Pt		2.193	1.057	0.018		
singlet	Pt	3.2	-1.039	0.693	0.054	-236.373	-6432.051
	Pt		2.141	1.083	0.016		
singlet	Pt	3.19	-0.548	3.457	0.000	-236.373	-6432.052
	Pt		-0.641	0.270	0.000		
singlet	Pt	3.185	-3.951	-0.936	-0.035	-236.373	-6432.053
	Pt		-0.843	-0.241	0.007		
singlet	Pt	3.1806	-1.039	0.693	0.054	-236.373	-6432.053
	Pt		2.115	1.083	0.016		
singlet	Pt	3.179	0.446	2.329	0.000	-236.373	-6432.053

	Pt		0.646	-0.844	0.000		
singlet	Pt	3.17	-3.082	1.947	0.000	-236.3735	-6432.054
	Pt		0.084	1.948	0.000		
singlet	Pt	3	-0.815	0.961	0.028	-236.3736	-6432.056
	Pt		2.193	1.027	0.018		
singlet	Pt	2.9	-6.501	2.660	0.000	-236.373	-6432.038
	Pt		-3.608	2.893	0.000		
singlet	Pt	2.752	-1.520	1.503	-0.022	-236.370	-6431.957
	Pt		1.231	1.464	0.000		
singlet	Pt	2.65	-2.456	-1.541	0.000	-236.365	-6431.832
	Pt		0.183	-1.772	0.000		
singlet	Pt	2.5	-0.483	1.147	-0.007	-236.352	-6431.470
	Pt		1.906	0.406	0.000		
singlet	Pt	2.1	-0.850	-0.328	0.000	-227.152	-6181.115
	Pt		-1.249	1.737	-0.005		
singlet	Pt	2	-0.536	-0.295	0.000	-224.772	-6116.369
	Pt		-0.486	-2.297	0.000		
singlet	Pt	1.8	-0.599	0.496	0.054	-217.915	-5929.771
	Pt		-0.450	-1.295	0.000		
singlet	Pt	1.6	-1.351	1.655	0.000	-208.095	-5662.548
	Pt		-1.145	0.052	0.000		
singlet	Pt	1.4	-0.263	1.449	0.024	-189.220	-5148.928
	Pt		-0.156	0.052	0.000		
singlet	Pt	1.2	-0.091	1.963	0.000	-161.924	-4406.170
	Pt		0.208	0.794	0.000		
singlet	Pt	1.1	0.014	0.442	0.082	-142.357	-3873.732
	Pt		0.243	-0.639	0.000		
singlet	Pt	1	1.536	-0.946	0.055	-117.734	-3203.709
	Pt		1.474	-1.951	0.000		
singlet	Pt	0.943	-0.781	0.902	0.000	-97.736	-2659.527
	Pt		-0.572	-0.017	0.000		
singlet	Pt	0.9	0.104	1.612	0.000	-85.302	-2321.188
	Pt		0.989	1.416	0.000		
singlet	Pt	0.85	1.092	1.599	0.032	-64.009	-1741.776
	Pt		1.769	1.088	0.000		

En la tabla 3.1. se describe valores obtenidos al considerar solo 2 átomos de Platino utilizando el procedimiento SCF, en la primera columna nos indica el nivel de energía que es singlet; en la segunda columna el metal de estudio que es el Platino, la tercer columna son las diferentes distancias entre los átomos en Angstroms, en la columna cuarta, quinta, y sexta son las coordenadas cartesianas de la posición de cada átomo donde se encuentra a cada átomo en el espacio, a partir de la séptima y octava columna corresponden a la energía total en diferentes posiciones, la séptima columna los valores de la energía están en Hartrees, y la octava están

en electro-volts. Este trabajo se realizó hasta encontrar la distancia de la mínima energía entre los 2 elementos teniendo para el platino un distancia de separación entre los centros de cada átomo con una distancia de separación máxima de 4.25 Å y el mínimo de 0.85 Å, de todos los valores se determino que el valor de mínima energía correspondiente al estado fundamental o estado basal en equilibrio, se coloreo con amarillo en la tabla 3.1 y se colocaron sus valores de energía para las distancias de 4.25 a 2.5 Å la diferencia entre las energías es muy pequeña, en cambio a menores distancias de 2.1 Å el valor de la energía aumenta demasiado, la distancia entre 2 platinos es de 3 Å.

item	Elementos	Angstroms	Singlet Hartrees	singlet (eV)	Angstroms	triplet Hartrees	Triplet (eV)	Angstroms	quintet Hartrees	quintet (eV)
1	Pt – Pt	3	-236.374	-6431.962	2.5	-236.481	-6434.888	2.752	-236.454	-6434.139
2	Sn – Sn	3	-6.444	-175.348	3	-6.474	-176.151	3	-6.481	-176.347
3	Pd – Pd	3	-251.732	-6849.883	3.9	-251.730	-6849.814	3	-251.490	-6843.282
4	Ru – Ru	2	-185.930	-5059.343	4	-186.019	-5061.771	3	-186.067	-5063.069
5	Pt – Sn	2.5	-121.482	-3305.641	3	-121.487	-3305.795	3	-121.466	-3305.204
6	Pt – Pd	3	-244.052	-6640.906	2.5	-244.115	-6642.617	3.5	-244.084	-6641.772
7	Pt – Ru	2.5	-211.178	-5746.358	3	-211.227	-5747.703	2.71	-211.357	-5751.236
8	Sn – Pd	2.5	-129.092	-3512.717	2.5	-129.114	-3513.333	3	-129.110	-3513.211
9	Sn – Ru	2.6	-96.225	-2618.381	2.6	-96.225	-2618.381	2.6	-96.293	-2620.230
10	Pd – Ru	3	-218.82	-5954.517	3	-218.89	-5956.464	3	-218.984	-5958.761

Los datos obtenidos de la tabla 3.2 se realizaron para cada metal con el mismo procedimiento utilizando el los cálculos HF se calculo el SCF, para 3 niveles de energía; singlete, triplete, quintete, con diferentes distancias de los siguientes elementos: Pt, Sn, Ru, Pd, y la combinación entre ellos, los resultados son

recopilados y solo se registra el valor de mínima energía para los 3 niveles de energía.

La tabla 3.2 se describe el valor optimó que se recopiló de la energía mínima de 2 átomos con diferentes metales M, distintas distancias entre átomos; en la columna uno son los 2 átomos que interactúan, en la columna dos es la distancia en Angstroms que se obtiene de la interacción de los 2 átomos en la cual tiene la mínima energía, en la columna tres y cuatro es la energía total obtenida en el nivel de energía singulete y en diferentes unidades Hartress y electro-Volts, en la columna cinco es la distancia en Angstroms entre átomos que interactúan, en la columna seis y siete es la energía total obtenida en el nivel de energía triplete con diferentes unidades Hartree y electro-volts, en la columna ocho es la distancia en Angstroms entre 2 átomos, en la columna nueve es la energía total obtenida en el nivel de energía quintete con diferentes unidades Hartree y electro-volts, se hace la combinación de los 4 metales con diferentes distancias y niveles de energía, singuletu, tripletu, quintetu, y así obtener la energía mínima para cada metal, se observa que el nivel optimó se realizó en la combinación de los metales Pt-Pd teniendo en una distancia de 2.5 Å en el nivel de energía triplete tiene un valor de (-6642.617eV). el nivel menos optimó es en la combinación de los metales Sn-Sn teniendo en una distancia de 3 Å en el nivel de energía singulete tiene un valor de (-175.348eV). La mayoría de las interacciones atómicas óptimas para la energía mínima se realizaron en los niveles de energía triplete y quintete y con distancias entre átomos mayores de 2.5 Å.

### **3.3 Modelo y Metodología de un clúster de 10 átomos.**

La investigación en este punto presenta la etapa para construir el modelo molecular del sistema que representa al bimetálico que será utilizado en la interacción dinámica y obtener información de los diferentes cambios estructurales que suceden como una parte en la generación de energía dentro de una celda de combustible. La importancia de describir y conocer el papel que desempeñan los bimetálicos de transición como los catalizadores Pt-M, con M=Sn, Pd, Ru. (C.L. Heredia, 2012).

### 3.3.1 Estructura molecular del clúster.

La estructura geométrica del clúster es de tipo tetraedro compuesta por 10 átomos y en una de las puntas es donde se realiza la sustitución de un metal “M” teniendo  $Pt_9-M$ . En previos cálculos de energía se determinó que las longitudes de enlace para la interacción Pt-Pt presenta un mínimo en 2.5 Å, de forma equivalente para el Pt-Sn fue de 3 Å, en el caso del Pt-Ru fue de 2.71 Å, y finalmente para el Pt-Pd fue de 2.5 Å. (234, 2006) El conocer la interacción atómica de los metales, y la combinación del diseño estructural; con estos datos se inicia la estructura geométrica del clúster con 10 átomos de Pt que se conforma de 4 tetraedros, donde 3 átomos de cada tetraedro están interactuando con 6 átomos y en cada extremo, 1 átomo del tetraedro interactúa solo con 3 átomos; la importancia de la descripción de las interacciones atómicas se debe a los resultados obtenidos de los cuales las distancias como los ángulos de la interacción entre cada átomo fue analizado independiente hasta llegar a los 10 átomos, como se muestra en la Figura. 3.2.

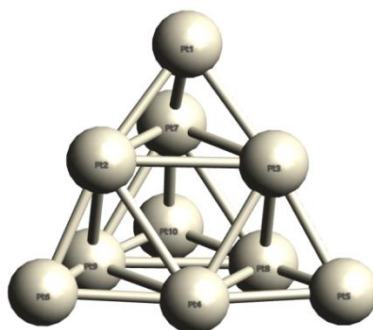


Figura 3.2 Estructura geométrica o clúster de tipo tetraédrico compuesta por 10 átomos de Platino.

Para los siguientes cálculos en la interacción de los siguientes clústeres metálicos con el etanol se realizó un intercambio atómico consistente en el bimetálico donde la estructura atómica de 10 átomos, se le reemplaza solo un átomo en el extremo del tetraedro para conformar el clúster bimetálico  $Pt-M$  donde M es considerado para (Sn, Pd, Ru), como se muestra en la Figura 3.3.



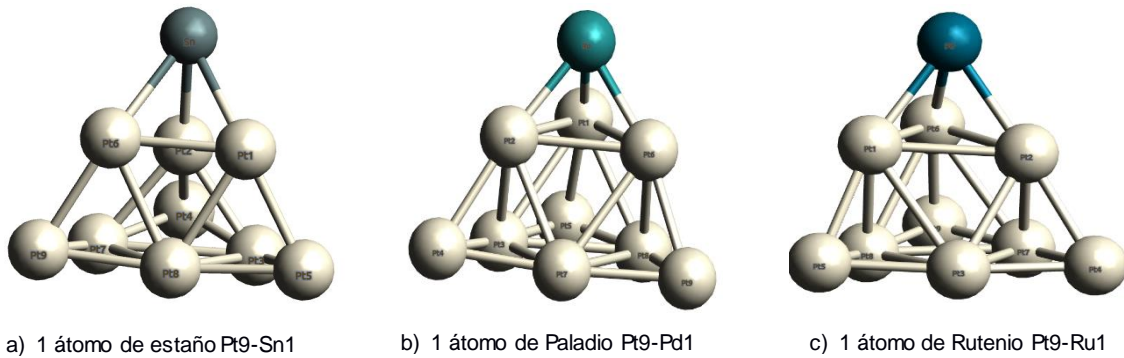


Figura 3.3. Diseño estructural y atómico de tipo tetraedro con 9 átomos de Platino más un átomo Sn, Ru, Pd en cada una de las geometrías.

El cambio de un solo átomo de la estructura bimetálico, para la interacción con una molécula de etanol y conocer la reacción de disociación y de enlace del sistema atómico, (Irineo-Pedro Zaragoza, 2018) cabe recordar que el diseño de la estructura atómica en la formación de una molécula la cual representa el ánodo de una celda de combustible que interactúa con una molécula de etanol, como se aprecia en la Figura 3.4.

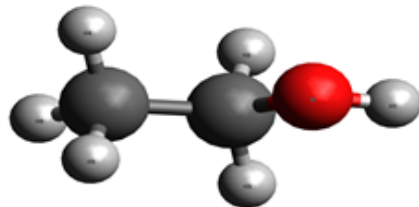


Figura 3.4 Molécula de Etanol (CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-OH).

### 3.3.2 Obtención de la energía potencial mediante la dinámica Molecular

La dinámica Molecular consiste en una simulación molecular computacional que permite analizar el comportamiento o evolución de un sistema través del tiempo el cual calcula las fuerzas de interacción entre los átomos. Este método se utilizó para obtener la energía potencial entre la molécula del etanol ( CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-OH ) y el clúster Pt-M (M= Pd, Ru, Sn).

El método DFT utilizado para átomos y moléculas es aplicado al sistema electrónico atómico, que como punto esencial es dar solución la ecuación de Schrödinger.

Este método se utilizó para realizar la simulación de interacción entre la molécula del etanol y el clúster Pt-M para determinar como se desarrollan las diferentes reacciones entre átomos y de esas reacciones ver como en los rompimientos de enlace de la molécula de etanol se puede simular la obtención del hidrógeno.

### **3.4 Procedimiento para obtener la estructura estable de Pt-M, M = (Sn, Pd, Ru)**

Los diseños estructurales se obtuvieron de forma individual a través del cálculo de la optimización de la geometría para las moléculas de Pt-M, M = (Sn, Pd, Ru) así como para el etanol. (Sarkar, 2014) Estas moléculas se usaron para realizar los cálculos DFT de la dinámica molecular en las diferentes rutas de interacción. Los cálculos incluyeron los funcionales de Becke 88 y para el gradiente de corrección para la correlación en el funcional de Lee-Yang-Parr (LYP) componen el funcional de intercambio y correlación Becke 88 - LYP a el nivel de teoría de DFT, mediante el uso de un módulo de la suite de NWChem. Estos funcionales fueron considerados para realizar cálculos de optimización geometría, así como los estudios de las interacciones dinámicas. La Teoría Funcional de Densidad es apropiada para determinar los cambios estructurales y electrónicos de propiedad incluyendo métodos de precisión que debido a la correlación electrónica y correcciones espín-orbitales utilizando Aproximación de Densidad No Local (NLDA por sus siglas en inglés) y para la energía de intercambio el gradiente corregido con comportamiento asintótico. Cuando se compara la versión no local de DFT con la aproximación local de DFT, se encuentra que el enfoque no local proporciona una predicción mejorada de las propiedades electrónicas y las energías de interacción de las moléculas presenta una mayor capacidad para explicar la anisotropía de la distribución de carga. En general, los resultados DFT no locales se encuentran en buen acuerdo con las mediciones experimentales. El conjunto de bases DZVP se utilizó en todos los cálculos para átomos ligeros, este conjunto de bases no debe introducir distorsiones electrónicas artificiales. Este nivel computacional ha mostrado buenos resultados para la optimización geométrica de en el caso de Pt-M, se utilizó el conjunto de bases LAN2DZ. Los cálculos de interacción con un esquema dinámico

para el etanol y Pt-M se estudiaron bajo las anteriores condiciones de cálculo iniciales.

Se eligió convenientemente un paso cartesiano máximo de 0.0015 Bohr y una convergencia de 0.0015 Hartree / Bohr en los gradientes de energía. La tarea asignada en el programa para realizar la simulación de dinámica molecular permite conocer la naturaleza de las partículas cuando interaccionan los núcleos ya que ayudan a obtener una comprensión más profunda del mecanismo de disociación y la unión de la reacción de enlace sobre el sistema atómico. Estas reacciones son simuladas por el método de aproximación de Born-Oppenheimer. Para este caso se considera una carga neutra para todo el sistema, la multiplicidad de espín es 1. La función de onda electrónica se obtiene teniendo en cuenta que los electrones están inmersos en un campo de núcleos instantáneamente fijados, mientras que la partícula nuclear está inmersa en un promedio campo electrónico las masas pesadas y la extensión espacial muy corta de las partículas nucleares en comparación con las de los electrones nos permiten simplificar el problema al considerar los núcleos como una partícula clásica. Para que esto suceda, cada núcleo sigue una trayectoria newtoniana debido a las fuerzas cuánticas derivadas del potencial del electrón más la fuerza electrostática ejercida por las otras partículas nucleares. El paso de tiempo en la dinámica es 1 fs. El enfoque auto consistente se considera terminado cuando se obtiene una convergencia de  $10^{-5}$  como en la energía y la densidad.

### 3.5 Morfología del intercambio Pt-M con (M= Sn, Ru, Pd)

El intercambio de un solo átomo de la estructura de Pt<sub>10</sub> permite obtener en una región de interés para la nueva estructura bimetalica, a partir de la estructura piramidal en la molécula conformada por solo 10 átomos, dicho intercambio se realiza para cada uno de los 3 diferentes átomos ( Sn, Pd, Ru ) y poder realizar la comparación de los bimetales formados por un lado se puede calcular los valores de la energía en el diseño de cada uno; y por el otro mediante el desarrollo de los cálculos de la optimización de la geometría se obtuvieron los cambios estructurales a partir de una estructura inicial del modelo ya optimizado de platino con 10 átomos

(Pt<sub>10</sub>) conformado por la estructura piramidal, en dicho remplazo se selecciono el átomo como referencia el Pt<sub>1</sub> esto se hizo para cada metal ( Sn, Pd, Ru ).

### 3.5.1 Formación del bimetálico Pt<sub>9</sub>Sn<sub>1</sub>

Un intercambio de un átomo metálico Sn por un metal Pt con las condiciones anteriormente propuestas de cálculo y utilizando un nivel de teoría DFT se llego a los siguientes resultados; en la molécula del Pt<sub>9</sub>Sn<sub>1</sub> se encontró que la estructura optima inicial se modificó la figura piramidal de 10 átomos por un lado se afecto en 2 tetraedros de los cuatro equivalentes que forman la estructura piramidal observándose que se perdieron 2 interacciones entre los átomos como se describe las modificaciones con representaciones de flechas en la Figura 3.5, las interacciones que se perdieron les cambio su distancias entre átomos teniendo una distancia mayor en los átomos Pt(7) al Pt(6) con una diferencia en la distancia entre átomos de 0.77 Å y del Pt(1) al Pt(3) con una diferencia de 0.706 Å.

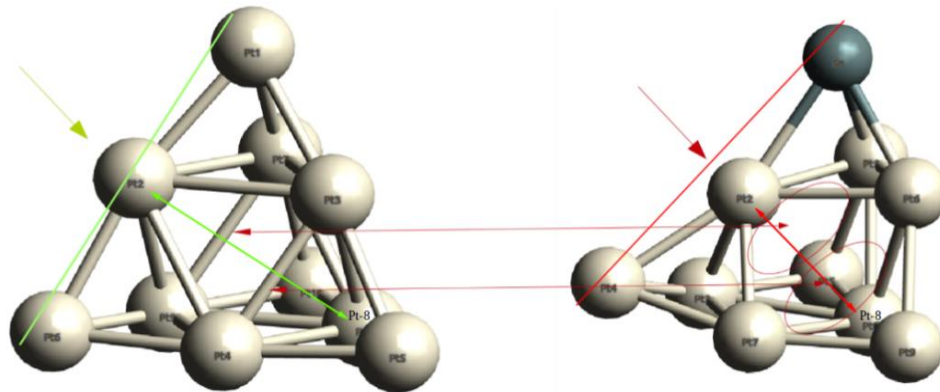


Figura 3.5 Geometrías optimizadas de acuerdo al funcional Becke 88 y LYP a) geometría optima del Pt<sub>10</sub>, b) geometría optima del Pt<sub>9</sub>Sn<sub>1</sub>. Pierde 2 uniones y se aleja en los átomos Pt(2) y Pt(8).

De los átomos que tenían 6 interacciones cada uno y las distancias entre ellos en promedio que tenían de 2.99 Å aumento a 3.59 Å comparada con la molécula compuesta Pt<sub>10</sub>, la distancia más este análisis de modificación de distancias interatómicas muestra que para Pt<sub>9</sub>Sn<sub>1</sub> la distancia mayor entre átomos comparada con Pt<sub>10</sub> se observa en los átomos Pt(2) al Pt(8) teniendo una diferencia de 0.972 Å y un ángulo de diferencia de 31.5° esto sucede en los átomos Sn, Pt(2) y Pt(4) al realizar la comparación con el Pt<sub>10</sub>. Es importante mencionar que los cambios en los

átomos tiene consecuencia relevantes ya que dicha modificación estructural afecta las propiedades electrónicas.

### 3.5.2 Formación del bimetálico $Pt_9Ru_1$

El intercambio de un átomo metálico Ru por uno de Pt, se realizó en este siguiente estudio. (Sayoko Shironita, 2016) (Flavio Colmati Jr., 2002) En forma equivalente como se procedió anteriormente, se hace para el  $Pt_9Ru_1$ , los cambios son menos significativos en la estructura atómica molecular (Sayoko Shironita K. S., 2013) solo se encontró una diferencia en el tetraedro que se reemplazó el platino Pt(1) por el átomo de Rutenio Ru (Choong-Gon Lee, 2006) teniendo una interacción de atracción entre los átomos restantes de toda la forma piramidal lo que provocó un cambio en las distancias entre átomos observando en promedio una mayor reducción de las distancias del tetraedro, en particular, entre los 3 átomos Pt(1), Pt(2), Pt(6) así como con la interacción del  $Ru_1$  se obtuvo una diferencia menor de 0.1 Å en promedio, todo esto es comparado con  $Pt_{10}$  optimizado, pero se obtuvo una interacción de atracción menor de 0.05 Å en promedio para los otros 3 tetraedros de la molécula la representación esquemática de las modificaciones se muestra en la Figura 3.6.

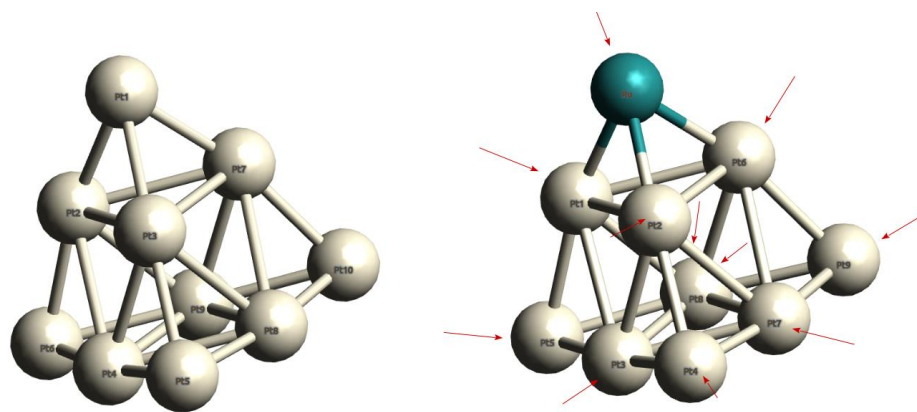


Figura 3.6 Geometrías optimizadas de acuerdo al funcional Becker 88 y LYP a) geometría óptima del  $Pt_{10}$  b) geometría óptima del  $Pt_9Ru_1$  tiene interacción de atracción en toda la molécula.

### 3.5.3 Formación del bimetálico Pt<sub>9</sub>Pd<sub>1</sub>

En este último paso se realiza el intercambio de un átomo metálico Pd (LenneP.R:Profeti, 2018) por uno de Pt, y se obtienen la geometría optimizada para determinar los cambios en la estructura piramidal. Los cambios que se encontraron en Pt<sub>9</sub>Pd<sub>1</sub> son pequeños y a diferencia de la estructura molecular Pt<sub>9</sub>Ru<sub>1</sub> se observa cambios insignificantes, en la forma piramidal para la molécula Pt<sub>9</sub>Pd<sub>1</sub>, por un lado se tuvo un estado de repulsión solo en algunos átomos como es el caso de los 3 átomos Pt(1), Pt(2), Pt(6) que interactúan con Pd<sub>1</sub> ejerciendo la repulsión en el átomo Pt<sub>2</sub> y Pt<sub>8</sub> teniendo una diferencia de 0.854 Å los otros átomos sus interacciones y sus distancias sufrieron cambios insignificantes.

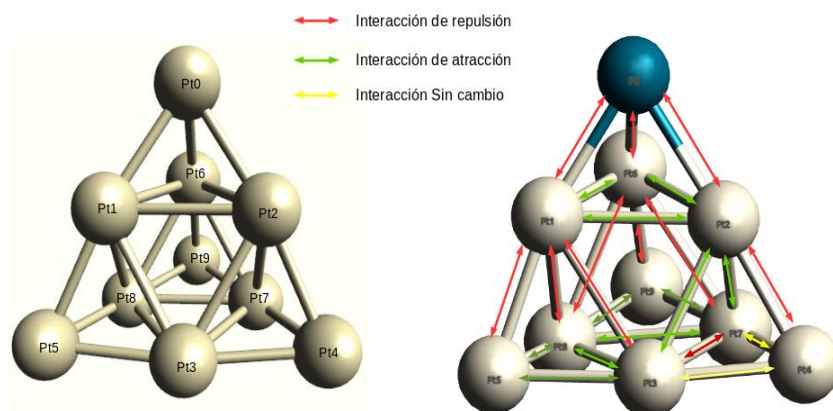


Figura 3.7 Figuras geométricas optimizadas de acuerdo al funcional Becke 88 y LYP a) geometría óptima del Pt-10, b) geometría óptima del Pt-9Pd1.

Las estructuras piramidales al momento de realizar los cálculos de optimización de la geometría se obtuvo un valor de la energía para cada estructura se encontró que el paladio es el de menor energía como se muestra en la tabla 3.3.

Tabla 3.3 Para las estructuras estables se determinó el valor de la energía correspondiente al intercambio en la estructura de 10 átomos de Pt la estructura piramidal con 1 átomo diferente

Elementos	Pt <sub>10</sub>	Pt <sub>9</sub> -Ru <sub>1</sub>	Pt <sub>9</sub> -Pd <sub>1</sub>	Pt <sub>9</sub> -Sn <sub>1</sub>
Total, DFT Energy Electro-Volts	-32427.4957	-31737.7831	-32632.25662	-29277.5993

Los resultados de la tabla 3 muestran al hacer la comparación que las principales



modificaciones por intercambio de un átomo la energía cambia y representa una forma de medir las características de la forma piramidal. La estructura con mayor energía es la de mayor modificación en su estructura y la de menor energía corresponde a menores modificaciones en su estructura, los diferentes clústeres la distancia mayor medida de los átomos en todos los clústeres con diferente metal fue en los átomos P<sub>2</sub>-P<sub>8</sub> detectando que el menor cambio fue en el Pt-Pd de 0.854 Å y con más distancia fue el Pt-Ru de 1.015 Å, en el Pt-Sn fue de 0.972 Å.

### 3.6 Distribución de carga del clúster en el análisis popular de Mulliken

En la siguiente discusión se considera las modificaciones en la distribución de la carga, el siguiente análisis al comparar entre los 4 clúster con diferentes metales el resultado de la densidad total se realiza bajo el análisis de la población según Mulliken. En el análisis el comportamiento del clúster el platino y el Rutenio son similares tanto en la transferencia como en la recepción de electrones, demostrando que el diseño de la molécula es importante para conocer el comportamiento atómico, en el clúster donde se cambió un solo átomo su interacción cambia de acuerdo al metal que se reemplazó recibiendo electrones para el platino y Rutenio, pero cediendo electrones para el estaño y paladio. Al considerar el extremo del clúster donde se realizó el intercambio del metal, los átomos del tetraedro que se observa que interactúan solo con 3 átomos sin importar el elemento, en el átomo todas las interacciones del átomo tienen un exceso de carga de electrones. El estaño en su interacción es el que gana más electrones en cambio el Paladio en su interacción es el que sede más electrones. la comparación entre el platino. (Yuxiu Li, 2014).

La distribución de carga para cada forma piramidal se estudio mostrando que la existen diferentes interacción entre átomos los 10 átomos detectando 24 interacciones y un extra como referencia de la distancia el átomo átomos Pt(2), y Pt(8), En la tabla 3.4. El valor con signo negativo significa que el átomo le es transferida parte de la carga de los átomos vecinos cercanos que se está analizando, afirmando que presenta un exceso de carga (más electrones), en

cambio el valor con signo positivo significa que el átomo transfiere parte de su carga del átomo que se está analizando presenta menos carga (tiene menos electrones).

Tabla 3.4. La distribución de carga es representativa y se determina en cada uno de los enlaces para el clúster de 9 átomos Pt y uno M donde M = Pt, Sn, Ru, Pd.

Ítem	Átomo	átomo	Platino		Estaño		Rutenio		Paladio	
			Mulliken population analysis		Mulliken population analysis		Mulliken population analysis		Mulliken population analysis	
1	M	Pt1	-0.38	0.23	0.71	-0.17	-0.16	0.22	0.12	0.06
2	M	Pt2	-0.38	0.23	0.71	-0.17	-0.16	0.2	0.12	0.01
3	M	Pt6	-0.38	0.23	0.71	-0.17	-0.16	0.22	0.12	0.06
4	Pt1	Pt2	0.23	0.23	-0.17	-0.21	0.22	0.2	0.06	0.01
5	Pt1	Pt3	0.23	0.23	-0.17	0.3	0.22	0.21	0.06	0.26
6	Pt1	Pt5	0.23	-0.38	-0.17	-0.31	0.22	-0.43	0.06	-0.4
7	Pt1	Pt6	0.23	0.23	-0.17	-0.17	0.22	0.22	0.06	0.06
8	Pt1	Pt8	0.23	0.23	-0.17	0.08	0.22	0.23	0.06	0.25
9	Pt2	Pt3	0.23	0.83	-0.21	0.3	0.2	0.21	0.01	0.26
10	Pt2	Pt4	0.23	-0.24	-0.21	-0.2	0.2	-0.18	0.01	-0.23
11	Pt2	Pt6	0.23	0.23	-0.21	-0.17	0.2	0.22	0.01	0.06
12	Pt2	Pt7	0.23	0.23	-0.21	0.3	0.2	0.24	0.01	0.26
13	Pt2	Pt8	0.23	0.23	-0.21	0.08	0.2	0.23	0.01	0.25
14	Pt3	Pt4	0.23	-0.24	0.3	-0.2	0.21	-0.18	0.26	-0.23
15	Pt3	Pt5	0.23	-0.38	0.3	-0.31	0.21	-0.43	0.26	-0.4
16	Pt3	Pt7	0.23	0.23	0.3	0.3	0.21	0.24	0.26	0.26
17	Pt3	Pt8	0.23	0.23	0.3	0.08	0.21	0.23	0.26	0.25
18	Pt4	Pt7	-0.24	0.23	-0.2	0.3	-0.18	0.24	-0.23	0.26
19	Pt5	Pt8	-0.38	0.23	-0.31	0.08	-0.43	0.23	-0.4	0.25
20	Pt6	Pt7	0.23	0.23	-0.17	0.3	0.22	0.24	0.06	0.26
21	Pt6	Pt8	0.23	0.23	-0.17	0.08	0.22	0.23	0.06	0.25
22	Pt6	Pt9	0.23	-0.38	-0.17	-0.32	0.22	-0.44	0.06	-0.4
23	Pt7	Pt8	0.23	0.23	0.3	0.08	0.24	0.23	0.26	0.25
24	Pt7	Pt9	0.23	-0.38	0.3	-0.32	0.24	-0.44	0.26	-0.4
25	Pt8	Pt9	0.23	-0.38	0.08	-0.32	0.23	-0.44	0.25	-0.4

De acuerdo a la tabla 3.4. La comparación de la distribución de carga para los enlaces seleccionados en el clúster de 9 átomos de Pt y uno M se muestra un comportamiento tanto para el platino como para el Rutenio similares en la transferencia como en la recepción de electrones (M.G. Hosseini, 2015), demostrando que el diseño de la molécula es importan tanto para conocer el





comportamiento atómico. En el átomo M es el que se cambió en la molécula de 10 átomos, el metal se puede considerar en la tabla dado que  $M = \text{Pt}, \text{Pd}, \text{Ru}, \text{Sn}$ ; su interacción cambia así como su carga de acuerdo al metal que se reemplazó cediendo electrones para el estaño y paladio; y recibiendo electrones para el platino y Rutenio. En los átomos del extremo donde se realizó la sustitución se observa que como interactúan solo con 3 átomos sin importar el elemento, excepto en el estaño y paladio en el átomo de remplazo M todas las interacciones del átomo tienen un exceso de carga de electrones, siendo el estaño en su interacción el que tiene el 55 % de carga con una ganancia de más electrones, el resto 45% corresponde al que cede electrones comparando con los otros 3 elementos, en cambio el Paladio en su interacción es el que presenta un 75 % para ceder los electrones, y el resto el 25% le transfieren electrones comparado con los otros 3 elementos, el resto se observa sin cambios relevante en la distribución de carga según Mulliken.

## Capítulo 4 INTERACCIÓN DEL BIMETAL $Pt_9-M$ CON EL ETANOL

Una vez analizado los resultados de la morfología de la estructura del clúster de 10 átomos con su correspondiente sustitución, se continúa con el estudio para determinar el efecto sobre la estructura del etanol para lo cual se obtendrá la colisión por medio de la interacción del bimetálico  $Pt_9Sn_1$  con una molécula del etano. La interacción será dinámica por lo que se requiere asignar una velocidad inicial al etanol en estos cálculos se seleccionaron 4 diferentes velocidades 3, 4, 5 y 6 Å/ fs, de un rango mayor dado que se requiere determinar los mecanismos de reacción debido a la interacción y poder establecer la energía necesaria para cada sistema seleccionado. El procedimiento para establecer las reacciones que pueden ocurrir debido a la interacción dinámica para determinar la posible disociación y la formación de enlace entre átomos de los átomos del bimetálico que interactúan con el etanol, se tomaron el lado opuesto de  $Pt_1$  como punto central de la cara del triángulo, el cual está conformado por los átomos  $Pt-M$ ,  $Pt_2$ ,  $Pt_6$ , donde  $M = (Pt, Sn, Pd, Ru)$ , se dirige la molécula de etanol perpendicular al plano formado por tres átomos con el carbono-2 de asociado a los átomos  $CH_3$  en dirección al centro segmento de plano del triángulo que forman los 3 átomos, a cada uno se le asignó una velocidad diferente que serían de (6, 5, 4, 3) Å/ fs. Figura 4.1.

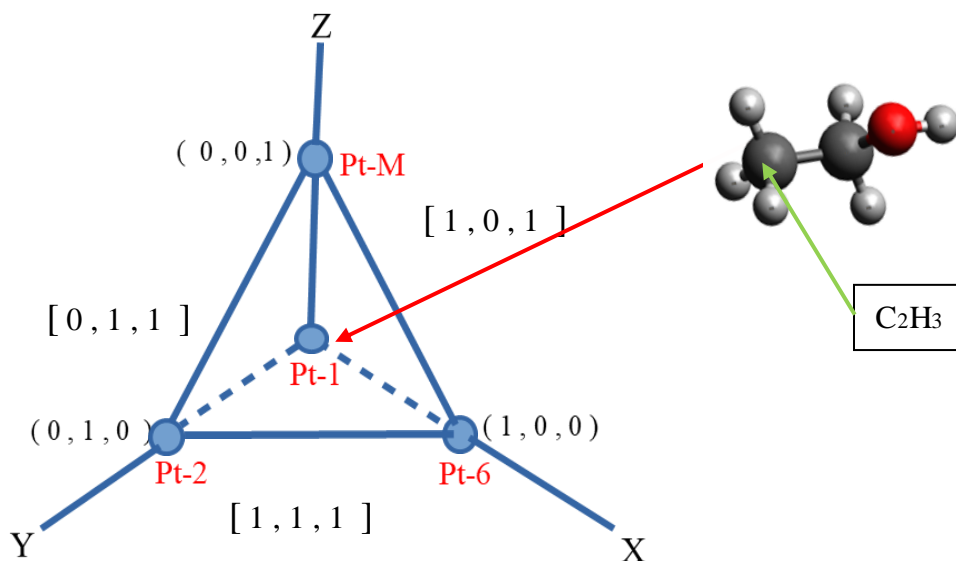


Figura 4.1 Dirección de acercamiento del etanol hacia el clúster.

Una vez identificado el centro del triángulo de la cara del clúster se direcciona la molécula de etanol como centro de punta se considera a los átomos CH<sub>3</sub> a diferentes velocidades para cada uno de los 4 clúster. Los cálculos de dinámica se realizaron considerando un nivel de teoría DFT para determinar a partir de la interacción si se promueve un efecto repulsivo, atractivo o de disociación para todos los átomos involucrados intentando describir que efecto se tiene para cada átomo. Los resultados de la interacción dinámica son reportados.

#### 4.1 Interacción del etanol con el Clúster de Platino (Pt<sub>10</sub>)

La interacción dinámica entre el etanol y el clúster el cual está conformado por 10 Platinos y se realizó con 4 diferentes velocidades.

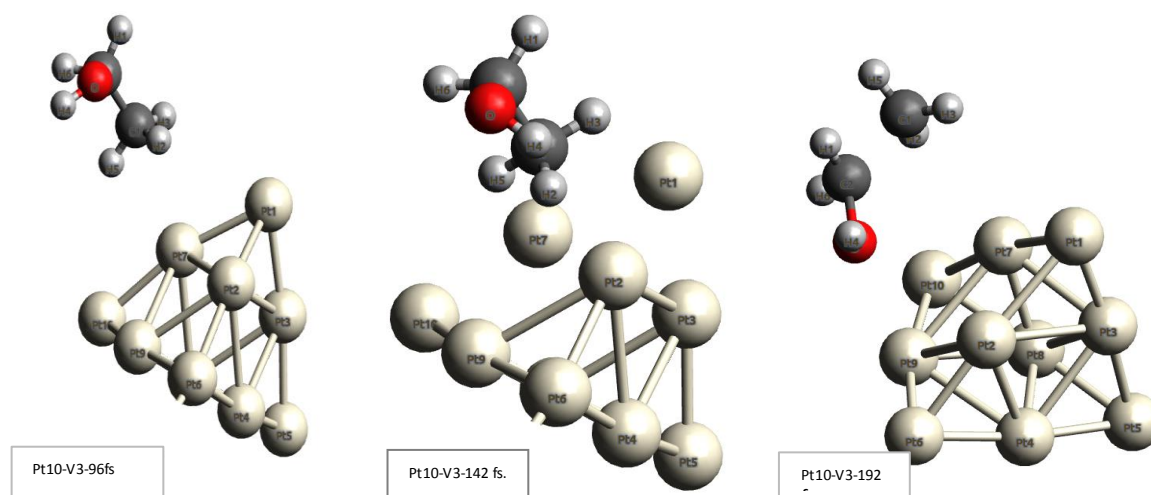


Figura 4.2 Interacciones del Pt<sub>10</sub> con etanol velocidad 3(Å/fs)

El clúster Pt<sub>10</sub> y con una velocidad inicial de 3 (Å/fs) se le asignó al etanol. En el momento de acercamiento de la molécula etanol, en la imagen Pt<sub>10</sub>-V3-96 fs se observa un incremento de enlace del Pt(3)-Pt(7) asociado a una disociación, pasando 5 fs después se observa un incremento en las longitudes de enlace ocurriendo 5 incrementos de la longitud disociaciones producidas por el átomo de Pt<sub>1</sub>, y entre más se acerque la molécula en 4 (fs) después se observa en forma equivalente un incremento en la longitud de enlace más del clúster ahora para el Pt(2)-Pt(3), en la imagen Pt<sub>10</sub>-V3-142 fs llegando a un punto mínimo de acercamiento de 2.422 Å entre los átomos C(1)-Pt(7), la repulsión aleja a la

molécula de etanol, pero si la afecta ya que 55 (fs) después se disocia C(1)-H(3) y como producto de reacción queda C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>OH, como se observa en la Figura 4.2 en Pt10-V3-142 fs, aunque después de 28 (fs) los átomos del etanol se unen para formar de nuevo la molécula del etanol. Esto afirma que una velocidad de 3 (Å/fs) no es suficiente para vencer la barrera de potencial.

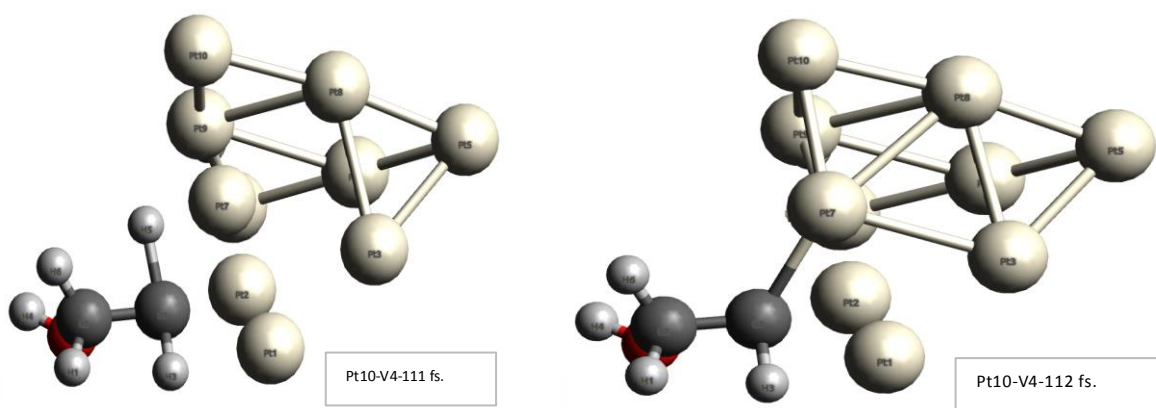


Figura 4.3 Interacciones del Pt<sub>10</sub> con etanol velocidad 4 (Å/fs).

El clúster Pt<sub>10</sub> con una velocidad de 4 (Å/fs) para el etanol se observa como la distancia de separación disminuye y uno simula un acercamiento de la molécula del etanol, y se observa un variación de distancia del enlace Pt(3)-Pt(7), después se observa que hay pequeñas variaciones en el cluster y en particular con el Pt(7), y entre más se acerque la molécula las variaciones en el cluster de platino se siguen modificando principalmente en el Pt(2)-Pt(3), conforme avanza el tiempo de interacción como se muestra en la Figura 4.3 en Pt<sub>10</sub>-V4-111 fs, donde los hidrógenos del CH<sub>3</sub> por la interacción con el cluster del Pt<sub>10</sub> a los 111 (fs) se posicionan alineados en un plano con el carbono central, y siguiendo con la interacción el enlace C-H incrementa su longitud hasta disociar el H(5) de C(1) asociándose este carbono con Pt(7) llegando a un punto mínimo entre átomos de 2.179 Å quedando C(1)-Pt(7), pero en unos instantes después ese Pt(7) interactúa con 6 átomos uno de ellos es C(1), 8 (fs). después C(1) se disocia de Pt(7) y se asocia a Pt(1), 11 (fs) la misma interacción promueve que el H(2) se disocie de C(1) y se asocia con Pt(2), se observa en la imagen Pt<sub>10</sub>-V4-112 fs.

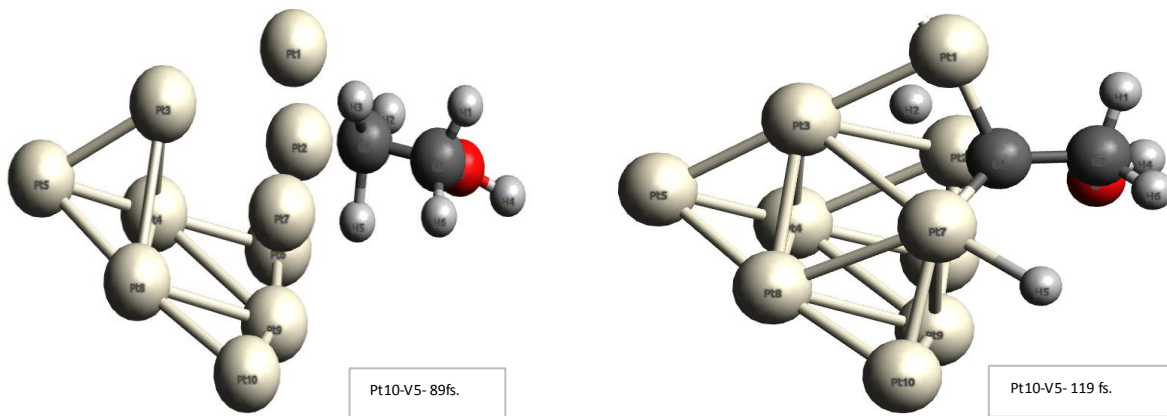


Figura 4.4 Interacciones del Pt<sub>10</sub> con etanol velocidad 5 (Å/fs).

El clúster Pt<sub>10</sub> con una velocidad de 5 (Å/fs) se obtiene del cálculo de dinámica. En el momento de acercamiento de la molécula del etanol con el clúster como se muestra en la Figura 4.4 se disocia 1 interacción de Pt3-Pt7, 3 (fs). Después se disocia 5 interacciones del átomo de Pt(7), y entre más se acerque la molécula después de 2 (fs) se pierden 2 interacción más del clúster en el átomo Pt(1), como se observa en la imagen Pt<sub>10</sub>-V5-89 fs, 4 (fs). después se disocian 4 interacciones del átomo de Pt(2), 9 (fs). Después se disocia H(3) de C(1) y se asocia a Pt(1) y también el átomo C(1) , 3 (fs). después se disocia H(5) de C(1) y se asocia a Pt(7) y también el átomo C(1) , 1 (fs). después se disocia H(2) de C(1) y se asocia a Pt(2) y también el átomo C(1), teniendo que C(1) interacciona con 3 átomos del clúster Pt(1), Pt(2), Pt(7), como se observa en la imagen Pt<sub>10</sub>-V5-119 fs.

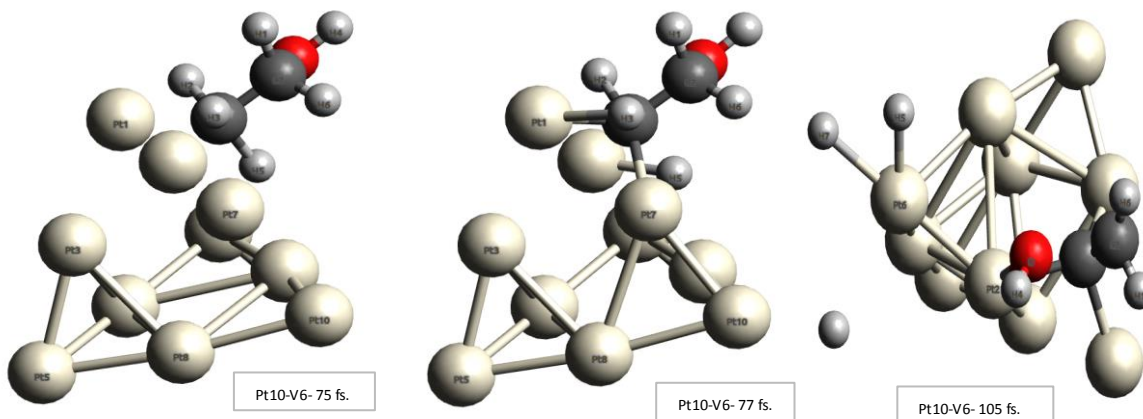


Figura 4.5 Interacciones del Pt<sub>10</sub> con etanol velocidad 6 Å.

El clúster Pt<sub>10</sub> con una velocidad de 6 (Å/fs). como se muestra en la Figura 4.5; En el momento de acercamiento de la molécula del etanol se disocia 1 interacción de Pt(3)-Pt(7), 1 fs. después se disocia 5 interacciones del átomo de Pt(7), y entre más se acerque la molécula después de 3 (fs) sigue la modificación y se observa los cambios en las interacción de los enlaces del clúster, los átomos cercanos al átomo Pt(1), como se observa en la imagen Pt<sub>10</sub>-V6-75 fs, presentan modificaciones en los enlaces atómicos y 2 (fs) después se observa como si se dissociaran 4 interacciones del átomo de Pt(2), 7 (fs). después se disocia H(3) de C(1) y se asocia a Pt(1), 1 fs. después se disocia H(5) de C(1) y se asocia a Pt(2) y el átomo C(1) a Pt(7), como se observa en la imagen Pt<sub>10</sub>-V6-77 fs, 1 (fs) después se disocia H(2) de C(1) y forma un enlace con Pt(2) y también el átomo C(1), teniendo que C(1) interacciona con 3 átomos del clúster Pt(1), Pt(2), Pt(7); como se observa en la imagen Pt<sub>10</sub>-V6-105 fs.

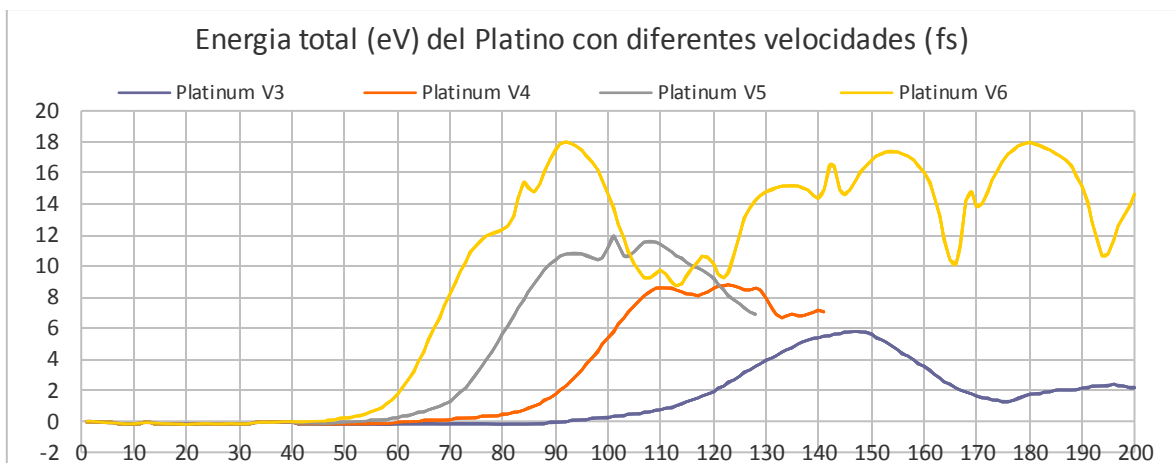


Figura 4.6 Se muestra los gráfica de la energía total en la interacción del platino (Pt<sub>10</sub>) con el etanol a velocidades de 3, 4, 5 y 6 (Å/fs).

En la Figura 4.6 de la energía total se observa para la velocidad 3 (Å/fs), su característica es tipo gaussiana mostrando que no logra sobre pasar la barrera de potencial, y su interacción empieza a un tiempo mayor. En las gráficas correspondientes a 4, 5 y 6 (Å/fs), tienen el mismo mecanismo de reacción al inicio de la dinámica después se observa que los mecanismos de reacción se obtiene un rompimiento de enlace C-H y los hidrógenos liberados dependen de la velocidad, y

es claro que el átomo C forma un enlace con cualquiera de los Platinos cercanos en el instante de interacción con el Pt<sub>10</sub>. La diferencia en los valores de energía de acuerdo a las velocidades van de 6 a 8 en los máximos y de 8 a 11 y de 11 a 15 eV mostrando que los cambios en energía son de 2 eV, 3 eV y 4 eV.

#### 4.2 Interacción del etanol con el Clúster de Platino-Paladio.

La interacción del etanol con el clúster el cual está conformado por 9 Platinos y un Paladio se realizó con 3 diferentes velocidades.

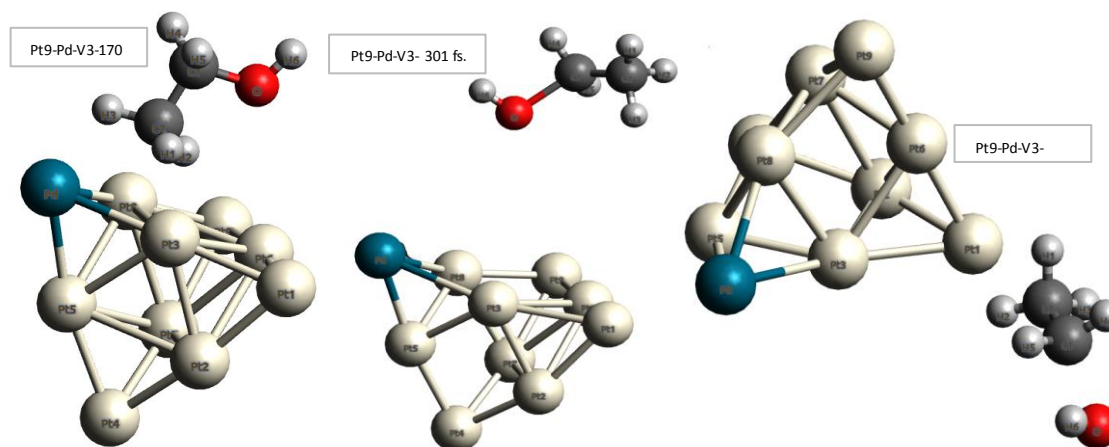


Figura 4.7 Interacciones del Pt<sub>9</sub>-Pd<sub>1</sub> con etanol velocidad 3 (Å/fs)

El clúster Pt<sub>9</sub>-Pd<sub>1</sub> con una velocidad de 3 (Å/fs). cómo se observa Figura 4.7 en la imagen Pt<sub>9</sub>-Pd-V3-170 fs. Solo presenta pequeñas modificaciones en 2 átomos de la molécula del etanol, pero después de la repulsión existe una modificación en el clúster en el átomo del Pd teniendo modificaciones en los átomos de Pt(3), Pt(5), Pt(8) modificando la longitud de enlace del Pt(4)-Pt(5) en el inicio del cálculo de la dinámica tenía una longitud de 2.569 Å llegando a 2.964 Å con una diferencia de 0.365 Å como se observa en la imagen Pt<sub>9</sub>-Pd-V3-301 fs, sin lograr tal aumento para considerarse un rompimiento de enlace de los platinos con el Pd pero si hay incremento en la longitud del enlace C-OH de la molécula del etanol como se observa en la imagen Pt<sub>9</sub>-Pd-V3-402 (fs). Las modificaciones no repercuten en la molécula de etanol y que se observen cambios en el extremo CH<sub>3</sub>.

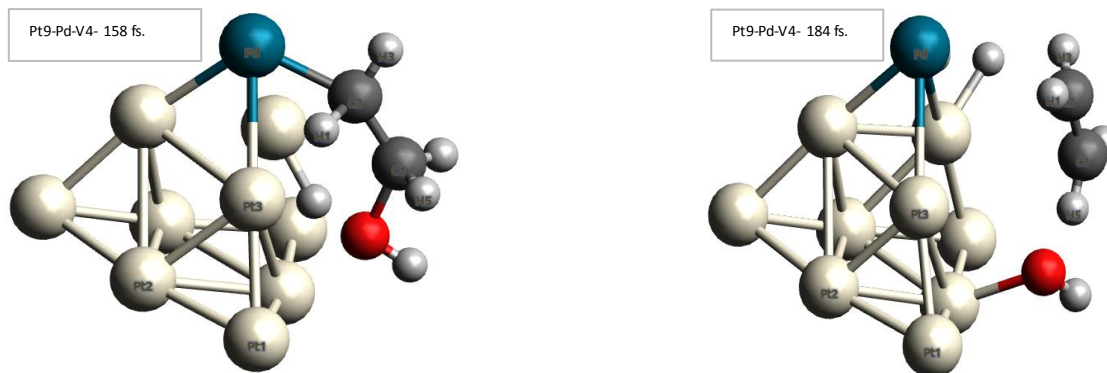


Figura 4.8 Interacciones del Pt<sub>9</sub>-Pd<sub>1</sub> con etanol velocidad 4 (Å/fs).

El clúster Pt<sub>9</sub>-Pd<sub>1</sub> con una velocidad de 4 (Å/fs) cómo se observa Figura 4.8 a cierta distancia se separa un átomo de hidrógeno H(2) de la molécula de etanol para formar un enlace con Pt(8) pero de forma inmediata forma un enlace con Pd y el C(2) de la molécula del etanol después de 6 (fs), el átomo H(2) se separa del Pt(8) por la proximidad del clúster, el OH se separa del C(1) que es parte del etanol pasando 4 (fs) regresa el OH al C(1) para formar la molécula del etanol como se observa en la imagen Pt<sub>9</sub>-Pd-V4-158 fs, el H(2) regresa a Pt(8) después de 7 (fs) se disocia el OH del C(1) y se asocia a Pt(6) después de 40 (fs) se disocia el OH de Pt(6) del clúster en la interacción de la molécula del etanol quedando libre, el clúster tiene cambios no tan importantes en sus longitudes de enlace como se observa en la imagen Pt<sub>9</sub>-Pd-V4-184 fs.

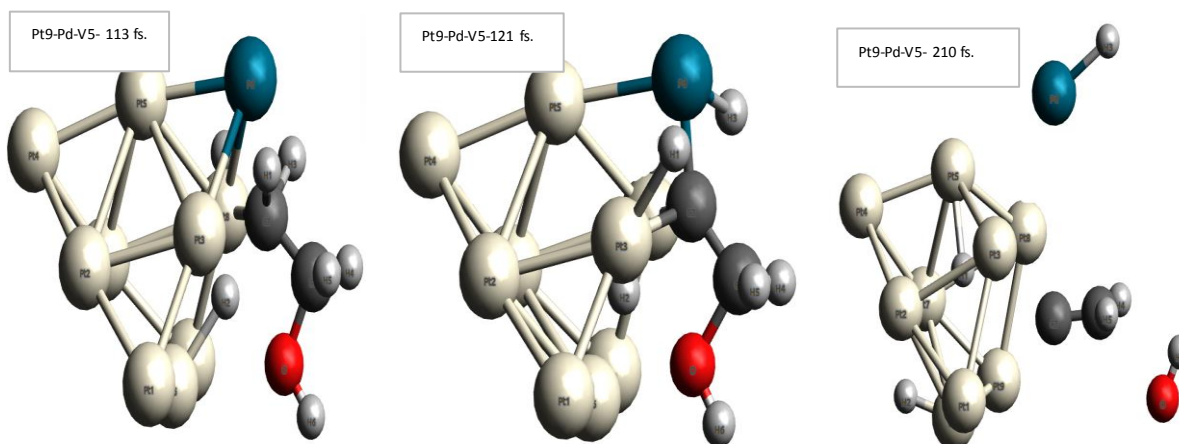


Figura 4.9 Interacciones del Pt<sub>9</sub>-Pd<sub>1</sub> con etanol velocidad 5 (Å/fs)



La velocidad inicial se incrementa considerando el clúster Pt<sub>9</sub>-Pd<sub>1</sub> con una velocidad de 5 (Å/fs) cómo se observa Figura 4.9 donde C(1) es separado del etanol y a una distancia de separación de 1.977 Å del átomo Pt(8) se observa un rompimiento de enlace el primer H(2) de C(2) casi instantáneamente se asocia a Pt(8) y C(2) tal como se observa en la imagen Pt9-Pd-V5-113 fs, seguido se observa una disociación de 2 hidrógenos, el C(2) uno es H(3) y forma un enlace con Pd que a su vez se asocia con C(2) el segundo hidrogeno H(1) forma un enlace momentáneo a Pt(3) en forma equivalente el átomo C(2) forma un enlace entre Pt(1), Pt(3) y Pd como se observa en la imagen Pt9-Pd-V5-121 fs, otra observación interesante es cuando trascurren 48 (fs) y se observa que el C(2) que momentáneamente había formado un enlace con Pd se mueve disociándose del Pd, siguiendo con la simulación en 32 (fs) el átomo de C(2) muestra un incremento en la distancia del Pt(3) inmediatamente se observa que el OH se disocia del C(1) y por la inercia que tiene la dinámica se presentan otras modificaciones a 4 (fs), después se disocia C(2) de Pt(8) quedando como productos de la molécula del etanol solo C(1) formando enlace con C(2) y este con 2 hidrógenos observando que los hidrógenos que se separaron están libres, así como el OH como se observa en la imagen Pt9-Pd-V5-210 fs.

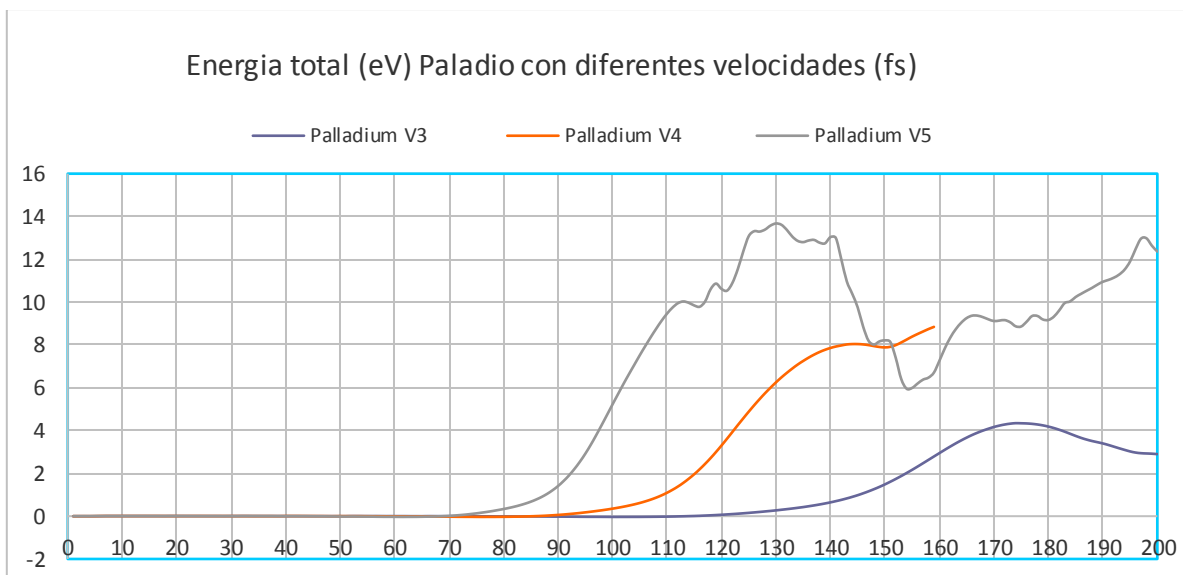


Figura 4.10 La gráfica de energía total del Pt<sub>9</sub>-Pd<sub>1</sub> con diferentes velocidades donde se observa que a una velocidad de 3 no vence la barrera de potencial.

En la figura 4.10 de la energía total se observa para la velocidad de 3 (Å/fs), su característica es tipo gaussiana mostrando que no logra sobre pasar la barrera de potencial, y su interacción empieza a un tiempo mayor. En las gráficas correspondientes a 4 y 5 (Å/fs), se observa las diferencias de energías necesarias para obtener las reacciones descritas en los párrafos anteriores y enfatizar los mecanismo de reacción. Entre mayor es la velocidad al inicio de la dinámica tiene una interacción menor en el tiempo por lo que las curvas se desfasan, las curvas con velocidad inicial de 4 y 5 (Å/fs), describen los valores asociados para producir reacciones de rompimiento del enlace C-H y C-OH. La diferencia en los valores de energía de acuerdo a las velocidades van de 4 a 8 eV en el primer máximo y de 8 a 14 eV mostrando que los cambios en energía son de 4 eV y en la segunda diferencia es 6 eV.

### 4.3 Interacción del etanol con el Clúster de Platino-Rutenio.

La interacción del etanol con el clúster el cual está conformado por 9 Platinos y un Rutenio se realizó con 3 diferentes velocidades.

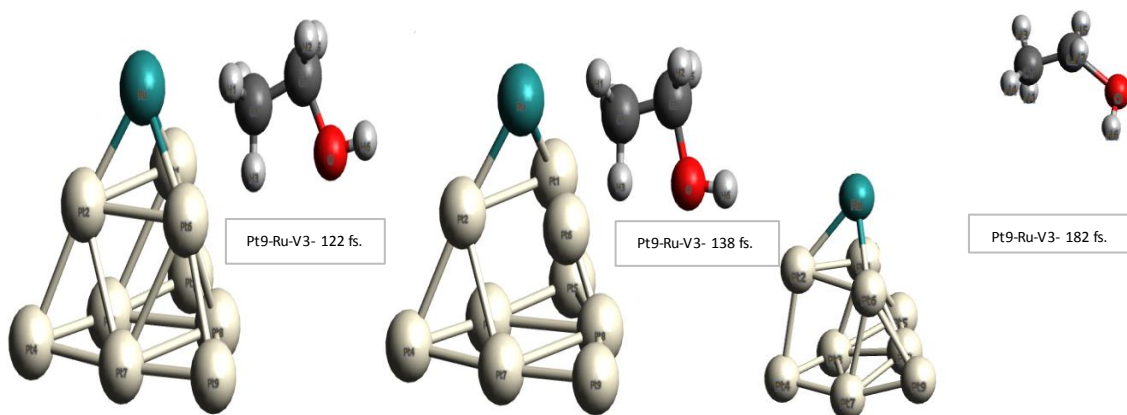


Figura 4.11 Interacciones del Pt<sub>9</sub>-Ru<sub>1</sub> con etanol velocidad 3 Å (Å/fs)

El clúster Pt<sub>9</sub>-Ru<sub>1</sub> con una velocidad de 3 (Å/fs) cómo se observa en la imagen Pt<sub>9</sub>-Ru-V3-122 fs, la molécula etanol inicia una interacción con el clúster, pero sin observar un incremento en la longitud de los enlaces considerable para afirmar un posible rompimiento de enlace de los átomos de la molécula etanol como se observa

en la imagen Pt9-Ru-V3-138 fs, sólo modifica la geometría del clúster como se observa en la imagen Pt9-Ru-V3-182 fs.

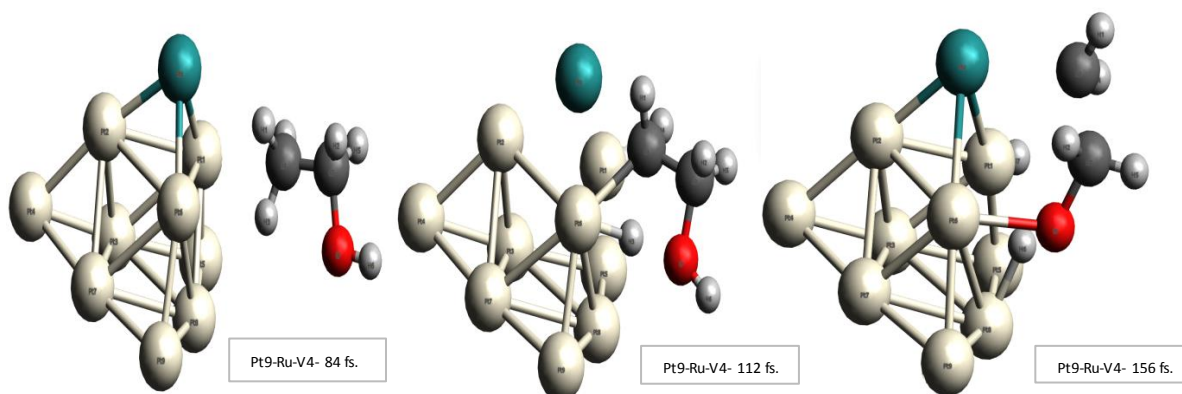


Figura 4.12 Interacciones del Pt<sub>9</sub>-Ru<sub>1</sub> con etanol velocidad 4 (Å/fs)

El clúster Pt<sub>9</sub>-Ru<sub>1</sub> con una velocidad inicial de 4 (Å/fs) para la molécula etanol inicia una interacción con el clúster como se observa en la imagen Pt9-Ru-V4-84 fs, donde se observa un incremento en la longitud de los enlaces C-H asegurando un rompimiento de enlace en 2 átomos de hidrogeno la primera separación de 1 átomo de hidrogeno que corresponde al fragmento CH<sub>3</sub> de la molécula de etanol como se observa en la imagen Pt9-Ru-V4-112 fs, donde la repulsión hace que gire la molécula y un hidrogeno es liberado junto al OH modificando la estructura geométrica del clúster por la colisión como se observa en la imagen Pt9-Ru-V4-156 fs.

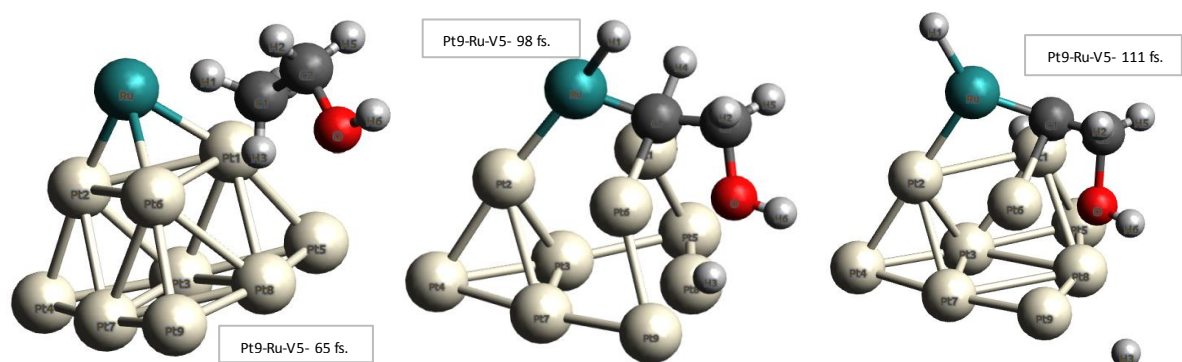


Figura 4.13 Interacciones del Pt<sub>9</sub>-Ru<sub>1</sub> con etanol velocidad 5 (Å/fs)

El clúster Pt<sub>9</sub>-Ru<sub>1</sub> con una velocidad de 5 (Å/fs) cómo se observa en la imagen Pt9-Ru-V5-65 fs, la molécula etanol inicia una interacción con el clúster e inicia la separación de 2 hidrogenos en un intervalo de tiempo entre el 65 y 98, hay un desprendimiento de 3 hidrógenos del CH<sub>3</sub> de la molécula de etanol como se observa en la imagen Pt9-Ru-V5-98 fs. modifica la geometría del clúster y libera un átomo de Hidrogeno como se observa en la imagen Pt9-Ru-V5-111 fs.

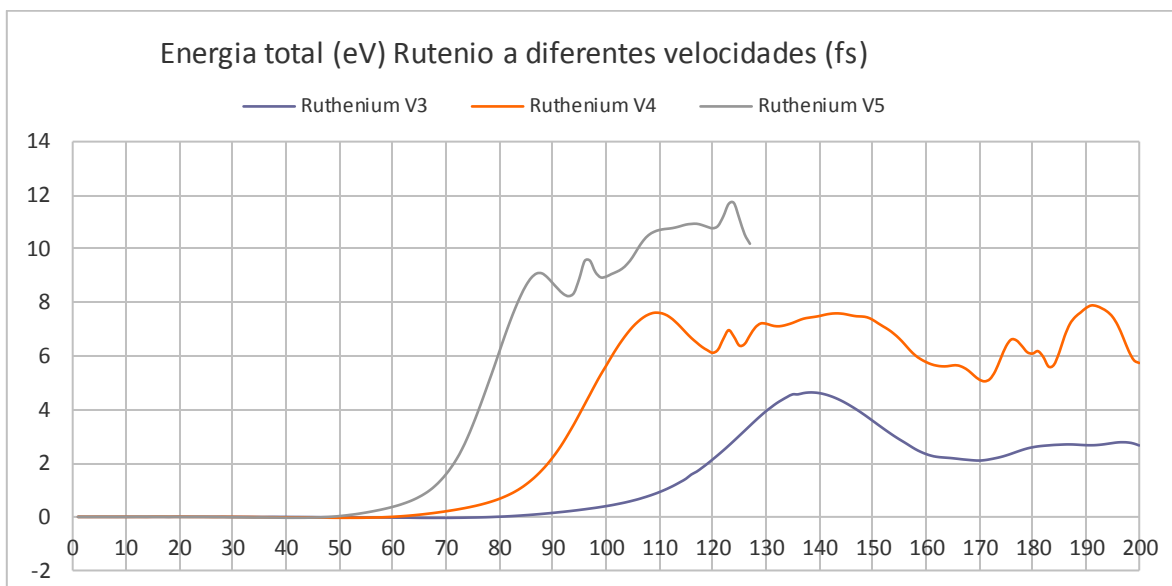


Figura 4.14 Energía total del Rutenio con diferentes velocidades

En la figura 4.14 de la energía total se observa para la velocidad de 3 (Å/fs), su característica es tipo gaussiana en forma equivalente a las anteriores no logra sobre pasar la barrera de potencial, y su interacción empieza a un tiempo mayor. En las gráficas correspondientes a 4 y 5 (Å/fs), se observa las diferencias de energías necesarias para obtener las reacciones descritas en los párrafos anteriores y enfatizar los mecanismo de reacción. Entre mayor es la velocidad al inicio de la dinámica tiene una interacción menor en el tiempo por lo que las curvas se desfasan, las curvas de 4 y 5 describen los valores asociados para producir reacciones de rompimiento del enlace C-H y C-OH. La diferencia en los valores de energía de acuerdo a las velocidades van de 5 a 8 en los máximos y de 8 a 9 mostrando que los cambios en energía son de 4 eV y en la segunda diferencia es 1 eV.

#### 4.4 Interacción del etanol con el Clúster de Platino-Estaño.

La interacción del etanol con el clúster conformado por 9 Platinos y un Estaño se realizó con 4 diferentes velocidades.

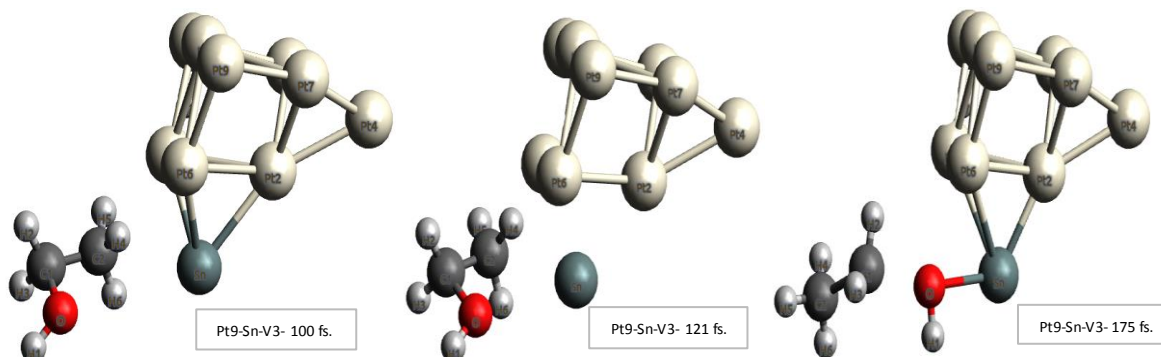


Figura 4.15 Interacciones del Pt9-Sn1 con etanol velocidad 3 (Å/fs)

El clúster Pt<sub>9</sub>-Sn<sub>1</sub> con una velocidad de 3 (Å/fs), cómo se observa en la figura 4.15 en la imagen Pt9-Sn-V3-100 fs. En el momento de acercamiento de la molécula del etanol con el clúster se disocian 3 interacciones del cluster cercanos al átomo de estaño, y entre más se acerque la molécula después de 15 fs, más se modifican 4 de las interacciones del clúster en el átomo Pt(1), llega a un punto máximo de 2.325 Å entre C(1)-Sn, como se observa en la imagen Pt9-Sn-V3-121 fs. La repulsión ejerce una fuerza contraria a la molécula, pero la fuerza de atracción del estaño atrae al OH hasta una distancia de 2.344 Å pasando 29 (fs), el OH se desprende del Sn a una distancia de 2.505 después de 26 (fs) el OH interactúa con C(1) para volver a formar la molécula de etanol pasando 29 (fs), se disocia C(1)-H(3) de C(2)-H(2) y 7 (fs), se disocia OH de C(2) como se observa en la imagen Pt9-Sn-V3-175 fs.

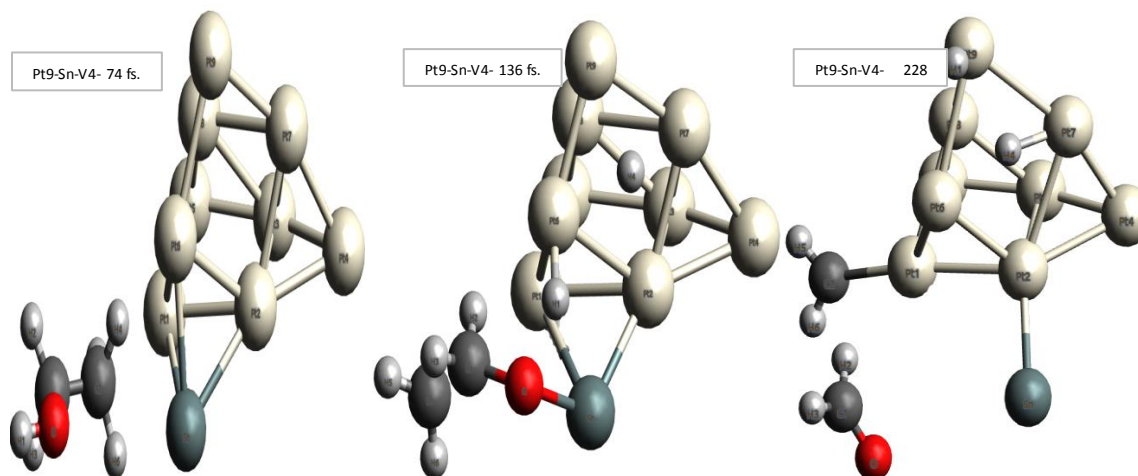


Figura 4.16 Interacciones del Pt9-Sn1 con etanol velocidad 4 (Å/fs)

El clúster Pt<sub>9</sub>Sn<sub>1</sub> con una velocidad de 4 (Å/fs), cómo se observa en la imagen Pt<sub>9</sub>-Sn-V4-74 fs. En el momento de acercamiento de la molécula del etanol con el clúster se disocia 3 interacciones del átomo de estaño, y entre más se acerque la molécula después de 12 (fs), se pierde 4 interacciones más del clúster en el átomo Pt(1), al acercarse la molécula de etanol, el átomo C(2) llega a una distancia de 2.0 Å con el átomo de estaño e inicia la repulsión como se observa en la imagen Pt<sub>9</sub>-Sn-V4-136 fs, y 3 (fs), antes pierde a H(4) e interactúa con Pt(6) para 1 (fs) después se une C(2) con Pt(6), 3 (fs) después cambia interactuando con Pt(6) durante 14 (fs), después se disocia C(2)-H(2) de Pt(6) rompiendo la molécula de etanol 3 (fs) después C(1)-H(2) se asocia con Pt(1) quedando en el Pt unido como se observa en la imagen Pt<sub>9</sub>-Sn-V4-228 fs.

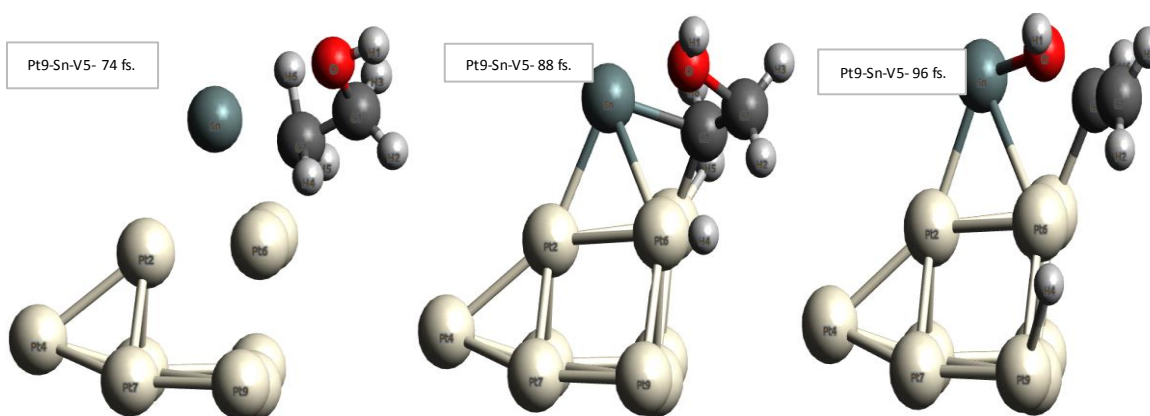


Figura 4.17 Interacciones del Pt9-Sn1 con etanol velocidad 5 (Å/fs)

El clúster Pt9-Sn1 con una velocidad de 5 (Å/fs). En el momento de acercamiento de la molécula del etanol con el clúster se disocia 3 interacciones del átomo de estaño, y entre más se acerque la moléculadespués de 12 (fs) se pierde 4 interacciones más del clúster en el átomo Pt(1) como se observa en la imagen Pt9-Sn-V5-74 fs. al acercarse la molécula de etanol, el átomo C(2) llega a una distancia de 2.0 Å con el átomo Estaño e inicia la repulsión, 3 (fs) antes pierde a H(4) e interactúa con Pt(6) 1 (fs) después se une C(2) con Pt(6), 2 (fs) después C(2) cambia interactuando con Sn como se observa en la imagen Pt9-Sn-V5-88 fs ; 2 (fs) después se disocia del Sn, y 2 fs después se asocia Pt1 y Pt6, 2 fs después se disocia de Pt6 y se asocia con el Sn, 10 s) después se asocia el OH con el Sn como se observa en la imagen Pt9-Sn-V5-96 fs.

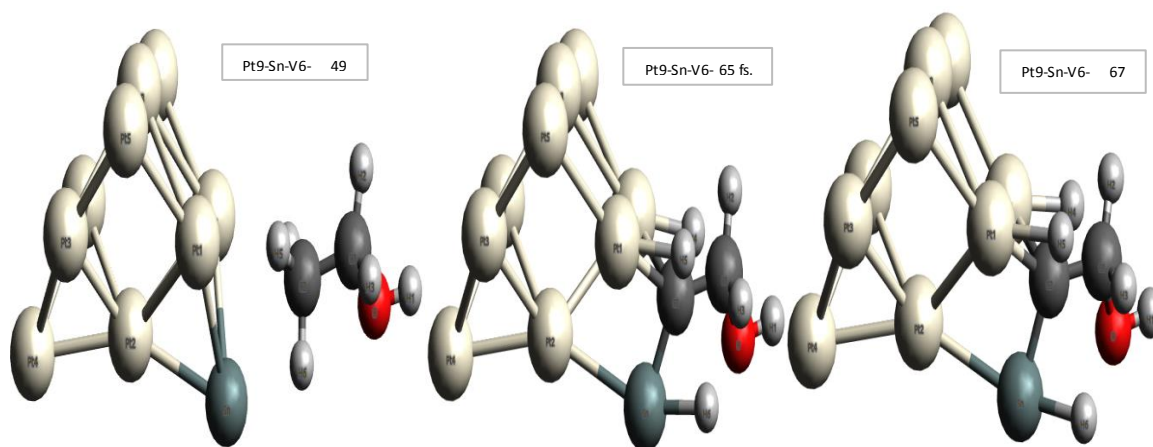


Figura 4.18 Interacciones del Pt9-Sn1 con etanol velocidad 6 (Å/fs)

El clúster Pt9-Sn1 con una velocidad de 6 (Å/fs), cómo se observa en la imagen Pt9-Sn-V6-49 fs. En el momento de acercamiento de la molécula del etanol con el clúster se disocia 3 interacciones del átomo de estaño, y entre más se acerque la molécula después de 5 (fs) se pierde 4 interacciones más del clúster en el átomo Pt(6) después de 1 (fs) se pierde 3 interacciones más del clúster en el átomo Pt(1) al acercarse la molécula de etanol, como se observa en la imagen Pt9-Sn-V6-65 fs. el átomo C(2) llega a una distancia de 1.686 Å con el átomo Estaño e inicia la repulsión, pero 1 (fs) antes interactuaron el Sn con C(2) y de forma instantanea el mismo se disocia H(4) y se asocia con Pt(6), 1 (fs) después se disocia el H(6) de

C(2) que se asocia con el Sn, 1 (fs) después de disocia H(5) y se asocia con Pt(1) como se observa en la imagen Pt9-Sn-V6-67 fs.

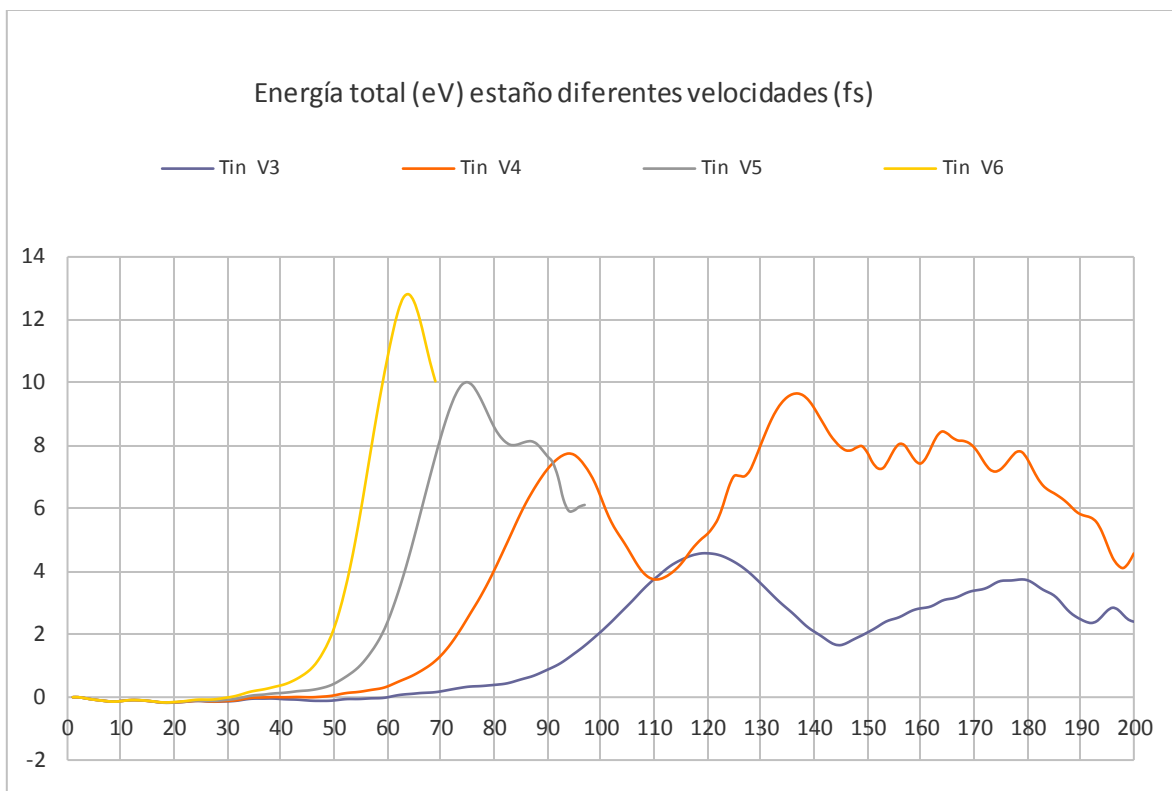


Figura 4.19 Energía total del Estaño con diferentes velocidades.

En la grafica de la energía total se observa para la velocidad de 3 (Å/fs), su característica gaussiana indica que no logra sobre pasar la barrera de potencial, y su interacción empieza a un tiempo mayor. En las gráficas correspondientes a 4, 5 y 6 (Å/fs), se observa las diferencias de energías necesarias para obtener las reacciones descritas en los párrafos anteriores y enfatizar los mecanismo de reacción. Entre mayor es la velocidad al inicio de la dinámica tiene una interaccion menor en el tiempo por lo que las curvas se desfasan, las curvas de 4, 5 y 6 describen los valores asociados para producir reacciones de rompimiento del enlace C-H y C-OH. La diferencia en los valores de energía de acuerdo a las velocidades van de 5 a 8 en los máximos de 8 a 10 y finalmente de 10 a 13 eV realizando las diferencias se muestra que los cambios en energía son de 3, 2 y 3 eV como las diferencias consideradas de forma general.



## Capítulo 5 CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS

Los cálculos de optimización de la geometría y dinámica aplicados a la interacción entre el Pt 9 -M con el etanol con base en el programa de computo NWChem en el nivel de teoría DFT, son adecuados para obtener información relevante que por medio de un análisis de las propiedades como la distribución de carga y cambios en las posiciones atómicas proporcionan resultados para tener conclusiones que favorecen la investigación y le da un punto favorable para explicar la posible solución mediante la metodología utilizada.

El modelo matemático que se utilizó y que describe la modelación computacional que se desarrolló en este trabajo muestran la relación de los cambios estructurales por medio de la sustitución de un átomo metálico identificando las diferencias para el agregado de Pt 10 , mostrando modificación estructural que llega a la conclusión de que Sn afecta en gran escala el grado de estructura debido a una deformación, para el caso de Ru y Pd, sus efectos son mínimos en su estructura. Además, la relación de análisis de carga con el comportamiento electrónico se puede afirmar que, si bien el estaño deforma la estructura en el los vecinos cercanos hay una distribución de carga, que cambia dependiendo el átomo de intercambio, estando en concordancia a los resultados experimentales. Los resultados obtenidos de los análisis permiten explorar qué sucede en el intercambio y cómo afectan las propiedades al sistema bimetálico.

Los resultados de las dinámicas a diferentes velocidades, proporcionaron información de simulación de las reacciones mediante la interacción dinámica del Platino-M con el Etanol. En las interacciones se observan diferentes reacciones e intercambios de átomos asociados como los posibles mecanismos de reacción para la obtención del hidrógeno considerándose una posibilidad de formar parte de un combustible a partir de fuentes renovables para generar energía eléctrica. Los métodos para desarrollar los cálculos muestra una comparación entre métodos donde se observa que DFT tiene una aproximación que sobre estima los valores de la energía, sin embargo los cambios estructurales son semejantes y la aproximación es conveniente para determinar las reacciones que pueden obtenerse para sistemas como el que se estudia. La velocidad es relevante para sobre pasar la



barrera de potencial del modelo atómico inmerso en una nube electrónica generando un potencial repulsivo que incrementa el valor de la velocidad observando que depende del intercambio o tipo de formación del bimetálico para permitir que las reacciones ocurran a diferentes distancias de interacción y formas en que las moléculas presentan las disociaciones del hidrógeno a partir de la molécula de etanol, concluyendo que se demostró utilizando diferentes modelos de sustitución de un átomo de Pt por M, donde M puede ser Sn, Ru o Pd, que en estos tres se produce la disociación pero depende principalmente por la existencia del Pt para obtener el hidrógeno del etanol.

Este tema sigue latente para estudio posteriores sobre obtener materiales que propicien equivalentes mecanismos de reacción con un valor económico menor que el Pt.

## Bibliografía

- Arenas, B. (2010). *cinemática*. Recuperado el 14 de Junio de 2018, de [http://aprendeenlinea.udea.edu.co/lms/moodle/pluginfile.php/150322/mod\\_resource/content/0/texcinematica.pdf](http://aprendeenlinea.udea.edu.co/lms/moodle/pluginfile.php/150322/mod_resource/content/0/texcinematica.pdf)
- Centro Nacional del Hidrógeno. (2017). *Pilas de combustible*. Recuperado el 13 de Junio de 2018, de <http://divulgah2.es/aprende-sobre/pilas-de-combustible/tipos/>
- González, J. M. (Octubre de 2009). *La generación de energía eléctrica a partir de combustibles fósiles*. Recuperado el 11 de Junio de 2018, de <https://www.ineel.mx/boletin042009/divulga.pdf>
- Guervós, M. (15 de Marzo de 2003). *Tecnología para el Hidrógeno: Pilas de combustible alcalinas*. Recuperado el 13 de Junio de 2018, de <http://estherguervos.galeon.com/32tipos.pdf>
- Gutiérrez, L. (2005). *El hidrógeno, como el combustible del futuro*. Recuperado el 13 de Junio de 2018, de <http://www.rac.es/ficheros/doc/00447.pdf>
- Hernández, J. (2012). *La escalera de Jacob*. Recuperado el 19 de Junio de 2018, de [http://depa.fquim.unam.mx/~jesusht/qcomp\\_escalera\\_jacob\\_jdh.pdf](http://depa.fquim.unam.mx/~jesusht/qcomp_escalera_jacob_jdh.pdf)
- Levine, I. N. (2001). *Química Cuántica* (5a ed.). Madrid: Prentice Hall.
- Medina, A. (2010). *Leyes de Newton y sus aplicaciones*. Recuperado el 15 de Junio de 2018, de [http://ocw.usal.es/enseñanzas-tecnicas/fisica-i/contenidos/temas\\_por\\_separado/2\\_ap\\_newton1011.pdf](http://ocw.usal.es/enseñanzas-tecnicas/fisica-i/contenidos/temas_por_separado/2_ap_newton1011.pdf)
- Oliver, X. (Febrero de 2010). *Mecánica de medios continuos para ingenieros*. Recuperado el 16 de Junio de 2018, de <https://upcommons.upc.edu/bitstream/handle/2099.3/36197/9788498802177.pdf>
- Parkash, A. (1974). *Elementary Modern Physics*. Addison Wesley.
- peças, p. (12 de 12 de 2012). el hidrogeno. 87.
- Richard D. Adams. (Septiembre de 2004). *Journal of Organometallic Chemistry*. Recuperado el 23 de Agosto de 2018, de Bimetallic cluster complexes: synthesis, structures and applications: [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)
- San Fabián, E. (s.f). *Cálculos Computacionales de Estructuras Moleculares*. Recuperado el 24 de Junio de 2018, de <https://web.ua.es/cuantica/docencia/pdf/CCEM.pdf>
- Serway, R. (2008). *Física para ciencias e ingeniería* (7a ed., Vol. 1). México: Cengage Learning Editores.
- Serway, R. (2016). *Física Electricidad y magnetismo* (9a ed.). Mexico,D.F: Cengage Learning.
- Sociedad Mexicana de Física A.C. (2004). *La aproximacion LDA+U en la teoría DFT*. Recuperado el 19 de Junio de 2018, de <http://www.redalyc.org/pdf/570/57063202.pdf>
- Technical Services, Inc. (Noviembre de 2004). *Manual de pila de combustible*. Recuperado el 13 de Junio de 2018, de <https://www.netl.doe.gov/File%20Library/research/coal/energy%20systems/fuel%20cells/FCHandbook7.pdf>
- Tipler, P. (2008). *Modern Physics* (5a ed.). USA.
- Tippens, P. (2011). *Física conceptos y aplicaciones* (7a ed.). Mexico,D.F: Mc Graw Hill.
- Universidad Nacional de Villas Mercedes. (s.f). *Trabajo y Energia*. Recuperado el 16 de Junio de 2018, de



<http://ecaths1.s3.amazonaws.com/biofisicaunvime/1882260963.TRABAJO%20Y%20ENERGIA%20-%20POTENCIA.pdf>

Universidad Nacional de Villas Mercedes. (s.f). *Trabajo y Energia*. Recuperado el 16 de Junio de 2018, de <file:///C:/Users/oscar/Downloads/1882260963.TRABAJO%20Y%20ENERGIA%20-%20POTENCIA.pdf>

## Referencias

- ACentro Nacional del Hidrógeno. (2017). *Pilas de combustible*. Recuperado el marzo de Junio de 2019, de <http://divulgah2.es/aprende-sobre/pilas-de-combustible/tipos/>
- Guervós, M. (15 de Marzo de 2003). *Tecnología para el Hidrógeno:Pilas de combustible alcalinas*. Recuperado el 13 de Junio de 2018, de <http://estherguervos.galeon.com/32tipos.pdf>
- Gutiérrez, L. (2005). *El hidrógeno, como el combustible del futuro*. Recuperado el 10 de Julio de 2018, de <http://www.rac.es/ficheros/doc/00447.pdf>
- Levine, I. N. (2001). *Química Cuántica* (5a ed.). Madrid: Prentice Hall. [i/contenidos/temas\\_por\\_separado/2\\_ap\\_newton1011.pdf](i/contenidos/temas_por_separado/2_ap_newton1011.pdf)
- Oliver, X. (Febrero de 2010). *Mecánica de medios continuos para ingenieros*. Recuperado el 16 de Junio de 2018, de <https://upcommons.upc.edu/bitstream/handle/2099.3/36197/9788498802177.pdf>
- Parkash, A. (1974). *Elementary Modern Physics*. Addison Wesley.
- Richard D. Adams. (Septiembre de 2004). *Journal of Organometallic Chemistry*. Recuperado el 23 de Agosto de 2018, de Bimetallic cluster complexes: synthesis, structures and applications: [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)
- San Fabián, E. (s.f). *Cálculos Computacionales de Estructuras Moleculares*. Recuperado el 24 de Junio de 2018, de <https://web.ua.es/cuantica/docencia/pdf/CCEM.pdf>
- Serway, R. (2008). *Física para ciencias e ingeniería* (7a ed., Vol. 1). México: Cengage Learning Editores.
- Sociedad Mexicana de Física A.C. (2004). *La aproximación LDA+U en la teoría DFT*. Recuperado el 19 de Junio de 2018, de <http://www.redalyc.org/pdf/570/57063202.pdf>
- Technical Services, Inc. (Noviembre de 2004). *Manual de pila de combustible*. Recuperado el 13 de Junio de 2018, de <https://www.netl.doe.gov/File%20Library/research/coal/energy%20systems/fuel%20cells/FCHandbook7.pdf>
- Tipler, P. (2008). *Modern Physics* (5a ed.). USA.
- Tippens, P. (2011). *Física conceptos y aplicaciones* (7a ed.). Mexico,D.F: Mc Graw Hill.
- Universidad Nacional de Villas Mercedes. (s.f). *Trabajo y Energia*. Recuperado el 16 de Junio de 2018, de <http://ecaths1.s3.amazonaws.com/biofisicaunvime/1882260963.TRABAJO%20Y%20ENERGIA%20-%20POTENCIA.pdf>



Universidad Nacional de Villas Mercedes. (s.f). *Trabajo y Energía*. Recuperado el 16 de Junio de 2018, de <file:///C:/Users/oscar/Downloads/1882260963.TRABAJO%20Y%20ENERGIA%20-%20POTENCIA.pdf>

**Anexos:**

<b>Operadores de posición y momento de mecánica cuántica</b>		
<b>Símbolo</b>	<b>Cantidad física</b>	<b>Operador</b>
$f(x)$	Cualquier función de $x$ -e.g., La posición $x$ , $f(x)$ la energía potencial $V(x)$ , etc.	$f(x)$
$P_x$	$x$ componente de impulso	$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$
$P_y$	$y$ componente de impulso	$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y}$
$P_z$	$z$ componente de impulso	$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z}$
$E$	Hamiltoniano (tiempo independiente)	$\frac{P_{op}^2}{2m} + V(x)$
$E$	Hamiltoniano (dependiente del tiempo)	$i \hbar \frac{\partial}{\partial t}$
$E_k$	Energía Cinética	$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}$
$L_z$	Componente $z$ del momento angular	$-i \hbar \frac{\partial}{\partial \phi}$

**Glosario**

**Avogadro:** Software libre para visualizar, manipular y construir moléculas en 3D.

**CCSD:** Excitaciones simples y dobles de agrupamiento acoplado.

**Coulomb:** Equivale a la cantidad de electricidad que transporta una corriente de intensidad de 1 ampere en 1 segundo.

**Determinante:** Es una ordenación cuadrada de  $n^2$  elementos.

**Dinámica Molecular:** Es una técnica de simulación por computadora en la que se permite que átomos y moléculas interactúen por un período, permitiendo una visualización del movimiento de las partículas.

**electrón Volt (eV):** Es igual a la cantidad de energía cinética obtenida por un solo electrón no unido cuando se acelera a través de una diferencia de potencial electrostático de un voltio.



**Espín-orbital:** Es el producto de una función espacial mono electrónica por una función de espín mono electrónica.

**Etanol:** Es un compuesto químico  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$  obtenido a partir de la fermentación de los azúcares que puede utilizarse como combustible.

**Inercia:** Es la propiedad que posee los cuerpos de oponerse a un cambio de su estado de reposo o movimiento en que se encuentran.

**NWChem:** Química computacional de alto rendimiento de código abierto

**Platino:** Es un metal blanco, grisáceo, blando y dúctil, que se encuentra situado en el grupo 10 de la tabla periódica de los elementos.

**Rutenio:** El rutenio es un metal duro, blanco, manejable sólo a altas temperaturas. Es un excelente catalizador y se utiliza en reacciones que incluyen hidrogenación, isomerización, oxidación y reformación.

**Paladio:** Es un metal de transición del grupo del platino, blando, dúctil, maleable y poco abundante. Se parece químicamente al platino y se extrae de algunas minas de cobre y níquel. Se emplea principalmente como catalizador y en joyería.

**Estaño:** Es un metal blanco, maleable, que se oxida fácilmente, a temperatura ambiente, cambiando de color a un gris más opaco, y es resistente a la corrosión. Se encuentra en muchas aleaciones y se usa para recubrir otros metales protegiéndolos de la corrosión.

### Símbolo y Abreviaturas

$\vec{a}$ : Vector posición

**a**: aceleración

**C**: Coulomb

**DFT**: Teoría funcional de la densidad para moléculas.

**E**: Estados de energía

$\epsilon_0$ : Constante de permitividad del vacío

**E<sub>0</sub>**: Energía del estado basal

**E<sub>r</sub>**: Energía Cinética rotacional

**V<sub>e</sub>**: Energía vibratoria



**g**: Gravedad  
**h**: Altura  
 $\hbar$ : Constante de Planck reducida  
**H**: Operador Hamiltoniano  
**I**: Momento de inercia  
**K**: Energía Cinética  
**k**: Constante de proporcionalidad  
**kg**: Kilogramo  
**F**: Fuerza, N  
**F**: Fuerza eléctrica de atracción o repulsión  
**fs**: Femtosegundo  
**lim**: Limite  
**Lr**: Momento angular  
**m**: masa  
**MD**: Dinámica Molecular  
**N**: Newton  
**p**: Momento lineal  
 **$\rho_0$** : Densidad electrónica del estado basal  
**Px**: Componente de impulso  
 **$q_1$** : Carga 1  
 **$q_2$** : Carga 2  
 $\vec{r}$ : Vector posición  
**r**: Distancia entre cargas  
**t**: Tiempo  
**SCF**: Energía de campo autoconsistente para moléculas.  
**T [ $\rho(\mathbf{r})$ ]**: Funcionales de la energía cinética  
**Tan**: Tangente  
**TCE**: Módulo del motor de contracción tensorial  
**U**: Energía Potencial  
**V**: Voltaje  
 $\vec{v}$ : Vector velocidad





$V_{ee}[\rho(\mathbf{r})]$ :funcionales de la repulsión electrónica

$W$ :Trabajo

$x$ :Dirección de coordenada

$y$ :Dirección de coordenada

$\Delta\mathbf{r}$ : Vector desplazamiento

$\alpha$ :(alfa)

$\theta$ :(theta)

$\pi$ :(pi)

$\Psi$ :Función de onda

$\nabla$ :Operador laplaciano

$\omega$ : Frecuencia angular

$\beta$ :(Beta)